



2234-681 0

DIE  
**ENTSILBERUNG DES WERKBLEIES DURCH ZINK**

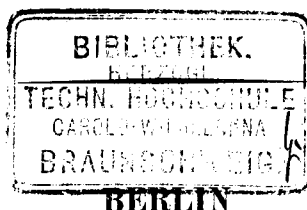
UND DIE  
NEUESTEN FORTSCHRITTE DIESER ENTSILBERUNGSMETHODE

AUF DEN  
FISKALISCHEN HÜTTENWERKEN

DES  
**OBERHARZES**

VON  
*Carl*  
Dr. C. SCHNABEL.

SONDERABDRUCK  
AUS DER ZEITSCHRIFT FÜR DAS BERG-, HÜTTEN- UND SALINENWESEN  
IM PREUSSISCHEN STAATE, BAND XXVIII.



**VERLAG VON ERNST & KORN**  
(Gropius'sche Buch- und Kunsthandlung.)

90 Wilhelmstrasse  
(nächst dem Architekten-Hause).

**1880.**

## I n h a l t.

	Seite
Einleitung . . . . .	4
Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink im Allgemeinen . . . . .	5
"      "      "      "      "      "      "      Oberharz . . . . .	8
1. Geschichtliches . . . . .	8
2. Das gegenwärtig in Anwendung stehende Verfahren der Entsilberung des Werkbleies durch Zink im Oberharz . . . . .	9
I. Zerlegung des silberhaltigen Bleies mittelst Zink in silberfreies Blei und in eine Blei-Zink-Silber-Legirung . . . . .	10
II. Verwandlung des silberfreien Bleies in Handelsblei durch Entfernung des Zinks und Antimons aus demselben mittelst Wasserdampf . . . . .	12
III. Verwandlung der Blei-Zink-Silber-Legirung in einen blei- und silberhaltigen Theil und in Zinkweiss mittelst Wasserdampf und Ammonium-Carbonat . . . . .	15
A. Zerlegung der Legirung in einen zinkfreien metallischen und in einen zinkhaltigen oxydischen Theil . . . . .	17
B. Extraction des Zinks aus dem zinkhaltigen oxydischen Theile unter Gewinnung eines Gemenges von Bleioxyd und silberhaltigem Blei und Herstellung von Zinkweiss . . . . .	19
a) Die Lösung des Zinks aus dem oxydischen Theile . . . . .	26
b) Trennung der Zinklösung von den ausgelaugten Oxyden und Befreiung der letzteren von anhaftendem Ammonium-Carbonat . . . . .	27
c) Ausfällen des Kupfers aus der ammoniakalischen Zinklösung . . . . .	29
d) Destillation der ammoniakalischen Zinklösung unter Gewinnung von basischem Zink-Carbonat und von Ammonium-Carbonat . . . . .	29
e) Ersatz der an das Zinkoxyd übergegangenen Kohlensäure in der Ammonium-Carbonatlösung . . . . .	31
Ueber Ammoniakverluste bei den vorbeschriebenen Processen . . . . .	32
f) Glühen des basischen Zink-Carbonates . . . . .	35
IV. Verarbeitung des blei- und silberhaltigen Theiles der Legirung auf Silber und Glätte durch den Abtreibeprocess . . . . .	36
Oekonomische Resultate der Werkbleientsilberung auf dem Oberharz . . . . .	37

## Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink und die neuesten Fortschritte dieser Entsilberungsmethode auf den fiscalischen Hüttenwerken des Oberharzes.

Nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft und Technik ist das vollkommenste Verfahren der Scheidung des Silbers vom Blei aus Legirungen dieser Metalle das „Abtreiben“ oder „Cupelliren“. Dasselbe beruht darauf, dass das in Legirungen von Blei und Silber enthaltene Blei in höherer Temperatur zum Sauerstoff der Luft grössere Verwandtschaft besitzt als das Silber, und sich oxydirt, während das Silber metallisch bleibt. Man bedient sich dieses Verfahrens nicht nur zur analytischen Bestimmung des Silbers, sondern man wendet dasselbe auch in der Hüttentechnik zur Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Blei an. Das durch metallurgische Processe gewonnene silberhaltige Blei, das sog. „Werkblei“, kann dem Abtreiben nur dann mit ökonomischem Vortheile unterworfen werden, wenn es einen hinreichend hohen Silbergehalt besitzt. Ist dieser, durch locale Verhältnisse bedingte Silbergehalt im Werkblei nicht vorhanden, so muss dem Abtreiben eine Anreicherung des Silbers in einer kleineren Menge Blei vorausgehen. Diese Anreicherung beruht auf der Möglichkeit, das Werkblei in einen grösseren silberfreien und einen kleineren silberhaltigen Theil zerlegen zu können. Die Methoden einer solchen Zerlegung des Werkbleies sind der seit 1833 bekannte Pattinson-Process und der 1842 von Karsten erfundene, aber erst im letzten Jahrzehnt zu allgemeiner Anwendung gelangte Zink-Entsilberungsprocess. Während man beim Pattinson-Process die Eigenschaft des geschmolzenen Werkbleies, beim Abkühlen bis zu einer bestimmten Temperatur in silberarme Krystalle und einen flüssigen silberreichen Theil zu zerfallen, zur Concentration des Silbergehaltes in einem kleinen Theil Blei benutzt, stellt man bei dem Zink-Entsilberungsprocess durch Einrühren von Zink in geschmolzenes Werkblei zuerst eine Zink-Blei-Silber-Legirung und silberfreies zinkhaltiges Blei dar und entfernt dann wieder aus diesen Producten das Zink, so dass man ebenfalls einen kleineren Theil silberreichen und einen grösseren Theil silberfreien Bleies erhält.

Nun bezweckt man bei der Verarbeitung des Werkbleies ausser der Gewinnung von Silber auch die Gewinnung von reinem Blei. Dieser letztere Zweck wird durch den Pattinson-Process sowohl wie durch den Zink-Entsilberungsprocess, durch den letzten in vollkommenstem Maasse, erreicht, während das aus den bleihaltigen Producten des Abtreibeprocesses hergestellte Blei sehr unrein ist. Aus diesem Grunde unterwirft man auch Werkbleisorten mit so hohem Silbergehalte, dass sie ohne Weiteres abgetrieben werden könnten, den gedachten Anreicherungsverfahren. Es wird daher gegenwärtig der grösste Theil des durch metallurgische Processe erzeugten silberhaltigen Bleies vor dem Abtreiben in silberreiches und silberfreies Blei zerlegt und dadurch der mit grossen Kosten und Metallverlusten verbundene Abtreibeprocess auf einen verhältnissmässig geringen Theil silberreichen Bleies beschränkt. Nur solches Blei, welches Verunreinigungen besitzt, die sich durch die Anreicherungsprocesse nicht entfernen lassen, sowie Blei von ungewöhnlich hohem Silbergehalte werden direct abgetrieben.

Von den beiden gedachten Anreicherungsverfahren hat der Pattinson'sche Krystallisationsprocess in der letzten Zeit auf den meisten Hüttenwerken dem Zink-Entsilberungsprocess weichen müssen, da der letztere, besonders nach den Verbesserungen der jüngsten Zeit, nicht unerhebliche ökonomische Vortheile vor dem Krystallisationsprocess voraus hat.

### Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink im Allgemeinen.

Schmilzt man silberhaltiges Blei ein, legt auf das geschmolzene Blei eine gewisse Menge Zink, erhitzt dann das Metallbad bis zum Schmelzen des Zinks und rührt das geschmolzene Zink gleichmässig in das Metallbad ein, so scheidet sich, sobald man die Temperatur erniedrigt, aus dem Metallbade eine schaumige Kruste auf der Oberfläche desselben aus.

Diese schaumige Kruste ist leichter als das geschmolzene Blei erstarrende Legirung von Zink, Silber und Blei, welche den Gesamtsilbergehalt aus dem silberhaltigen Blei in sich aufgenommen hat. Dieselbe kann mit Leichtigkeit von dem nun silberfreien Metallbade entfernt werden.

Diese Vorgänge, das Princip der Zinkentsilberung, sind zuerst im Jahre 1842 von Karsten beobachtet worden. Die Versuche, dieselben zur Trennung von Blei und Silber im Grossen nutzbar zu machen, gaben indess lange Zeit hindurch kein befriedigendes Resultat. Einerseits wollte es nicht gelingen, das Silber ohne grosse Metallverluste aus der Zink-Blei-Silber-Legirung zu gewinnen, andererseits war das durch Zink von seinem Silbergehalte befreite Blei zinkhaltig und konnte nur sehr schwierig von seinem Zinkgehalte gereinigt werden.

Den Gedanken, aus der Blei-Zink-Silber-Legirung das Blei zu entfernen und so eine Legirung von Zink und Silber zu erhalten, aus welcher das Silber auszugewinnen war, musste man als unausführbar erkennen, weil das von der Legirung durch Ausschmelzen in niedriger Temperatur (Saigern) getrennte Blei einen grossen Theil des Silbergehaltes der Legirung zurückbehielt. Man beschritt daher den richtigeren Weg, das Zink aus der Legirung zu entfernen und dadurch Blei von hohem Silbergehalte herzustellen.

Es gebührt Parkes das Verdienst, den Zink-Entsilberungsprocess zuerst im Grossen ausgeführt zu haben. Er brachte denselben in den fünfziger Jahren in England zur Anwendung; dann folgten in der zweiten Hälfte der sechziger Jahre die Hüttenwerke der Eifel, und bald darauf verbreitete sich der Zink-Entsilberungsprocess fast über alle Länder.

Parkes entfernte das Zink aus der Legirung durch Abdestilliren in gusseisernen Retorten, während das entsilberte Blei durch oxydirendes Schmelzen im Flammofen und darauf folgendes Umrühren mit Holzstangen (Polen) von seinem Zinkgehalte befreit wurde. Auf den Hüttenwerken der Eifel entfernte man das Zink aus der Legirung nach dem Flach'schen Verfahren durch Schmelzen derselben mit Puddelschlacken in niedrigen Schachtöfen bei geringer Windpressung. Hierbei wurde das Zink oxydirt und verschlackt, während man eine aus Blei und Silber bestehende Legirung erhielt. Die Entfernung des Zinks aus dem entsilberten Blei bewirkte man auf einigen Hüttenwerken der Eifel durch Verwandlung des Zinks in Chlorzink, indem man in das geschmolzene zinkhaltige Blei Chlorverbindungen (Chlorblei oder Kochsalz) einrührte. Auf anderen Hüttenwerken wurde das Zink nach dem eben dargelegten Flach'schen Verfahren durch Verschlackung und theilweise durch Verflüchtigung aus dem entsilberten Blei entfernt.

So günstig sich auch die ökonomischen Ergebnisse dieser verschiedenen Methoden der Zinkentsilberung gegenüber dem Pattinson-Process stellten, so klebten denselben doch noch mancherlei Mängel an, deren Beseitigung im Interesse eines rationellen Betriebes dringend erwünscht war.

Die Entfernung des Zinks aus dem entsilberten Blei nahm unverhältnissmässig lange Zeit in Anspruch, die Verarbeitung der Silberlegirung war mit erheblichen Schwierigkeiten und Silberverlusten verbunden und das zur Entsilberung angewendete Metall, das Zink, ging bei allen Methoden ausser dem Destillationsprocesse vollständig verloren. Die noch zu lösende Aufgabe bestand darin, den Zink-Entsilberungsprocess so zu gestalten, dass das Silber und das Blei aus dem Werkblei in der kürzesten Zeit ohne erhebliche Metallverluste ausgebracht werden konnten, und dass das zur Entsilberung benutzte Zink bei dem Processe entweder als Metall oder in der Gestalt eines Productes von dem Werthe des Zinks mit ökonomischem Vortheile zurückerhalten wurde.

Es wurden nach den verschiedensten Richtungen hin Versuche sowohl auf trockenem wie auf

nassem Wege ausgeführt und eine ganze Reihe von Methoden erfunden, von denen einige ganz erhebliche Verbesserungen des Processes bewirkten, ohne indess die gedachte Aufgabe in ihrem ganzen Umfange zu lösen.

Was zuerst die Entfernung des Zinks aus dem entsilberten Blei anbetrifft, so setzte man behufs der Ueberführung desselben in Chlorzink an die Stelle von Kochsalz oder Chlorblei das sog. Stassfurter Abraumsalz, ein Gemenge von Chlormagnesium, Chlorkalium und Chlornatrium. Auf anderen Werken bewirkte man die Entfernung des Zinks durch Schmelzen des zinkhaltigen Bleies mit Bleioxyd (Bleiglätte), welches sich mit Zink in Zinkoxyd und Blei umsetzte. In Frankreich versuchte man auf den Vorschlag von Cordurié durch Einwirkenlassen von Wasserdampf bei hoher Temperatur auf das zinkhaltige Blei das Zink zu oxydiren.

In ähnlicher Weise suchte man auch aus der Blei-Zink-Silber-Legirung das Zink durch Chlorürung desselben, durch Schmelzen der Legirung mit Bleioxyd, durch Einleiten von Wasserdampf in die geschmolzene hochoerhitzte Legirung zu entfernen. Man suchte ferner die älteren Methoden des Abdestillirens des Zinks aus der Legirung und der Verschmelzung der Legirung in Schachtöfen durch passende Vorbereitung und Behandlung der Legirung, sowie durch Anwendung geeigneter Apparate zu verbessern. Auch fehlte es nicht an Versuchen, durch Behandlung der Legirung mit Säuren das Zink als Sulfat oder als Chlorzink aus derselben zu extrahiren.

Von den Methoden zur Entzinkung des entsilberten Bleies stellte sich die von Cordurié erfundene als diejenige heraus, welche allen an einen rationellen Process zu stellenden Anforderungen entsprach, und hat daher auch die meiste Verbreitung gewonnen. Sie beruht auf der Eigenschaft des in Bleilegirungen enthaltenen Zinks, in hoher Temperatur das Wasser in seine Elemente zu zerlegen und sich mit dem hierbei frei gewordenen Sauerstoff zu Zinkoxyd zu verbinden. Leitet man daher gespannten Wasserdampf in geschmolzenes, zur Rothgluth erhitztes zinkhaltiges Blei ein, so wird das in demselben enthaltene Zink unter Entbindung von Wasserstoff aus dem Wasserdampf oxydirt und tritt als pulverförmiges Zinkoxyd mit einem Theile Bleioxyd gemengt an die Oberfläche des Metallbades, von wo es mit Leichtigkeit entfernt werden kann. Dieser Process verläuft sehr schnell, ist nur mit geringen Bleiverlusten verbunden und liefert das Zink, als Zinkoxyd mit Bleioxyd gemengt, in der Gestalt einer im Handel verwerthbaren Farbe zurück.

Ist hiernach die Frage der Entzinkung des Armbleies auf rationelle Weise durch das Cordurié'sche Verfahren gelöst, so trifft dies noch nicht für den zweiten Theil des Zink-Entsilberungsprocesses, die Entzinkung der Blei-Zink-Silber-Legirung zu.

Bei dem Verschmelzen der Legirung in Schachtöfen mit basischen Schlacken bei niedriger Windpressung (Flach'sches Verfahren) geht der grösste Theil des Zinkgehaltes in die Schlacke über; nur ein kleiner Theil Zink wird verflüchtigt. Es ist hierbei nicht zu vermeiden, dass auch ein Theil des Silbers in die Schlacke geht. Die Schlacke kann daher nicht als werthlos abgesetzt werden, sondern muss zur Ausgewinnung ihres Silbergehaltes bei anderen Schmelzprocessen zugesetzt werden, wo sie in Folge ihres hohen Zinkgehaltes den Schmelzprocess erschwert und vertheuert und Verluste an Blei und Silber durch Verschlackung und Verflüchtigung herbeiführt. Ausserdem geht das Zink bei diesem Processe vollständig verloren.

Die Entfernung des Zinks durch Chlorürung auf trockenem Wege durch Bildung einer leichtflüssigen Chlorzinkschlacke und von silberhaltigem Blei hatte als Uebelstand den Rückhalt von Silber in dem zinkischen Theile, welcher letztere wieder nach der Flach'schen Methode verschmolzen werden musste.

Die Entfernung des Zinks aus der Legirung durch Zusammenschmelzen derselben mit Bleioxyd in Flammöfen veranlasste erhebliche Metallverluste durch Verflüchtigung. Dabei entstanden zinkhaltige Producte von hohem Blei- und Silbergehalt, aus welchen das Zink wieder durch Verschmelzen derselben in Schachtöfen nach der mangelhaften Flach'schen Methode entfernt werden musste.

Die Extraction des Zinks aus der Legirung durch Schwefelsäure oder Salzsäure bot nicht

nur technische Schwierigkeiten, weil der Bleigehalt derselben durch Bildung von Bleisulfat bzw. Chlorblei die Lösung des Zinks erschwerte, sondern war auch ökonomisch unvortheilhaft, weil das Zink in der Gestalt von Zinksulfat bzw. Chlorzink erhalten wurde, welche Producte nur schwierig verwertbar waren.

Die Methoden der Verarbeitung der Legirung durch Abdestilliren des Zinks aus derselben nach vorgängiger Ausschmelzung (Aussaigerung) eines Theiles Blei aus derselben in Tiegeln oder Kesseln gewähren den Vortheil, dass ein Theil des Zinkgehaltes der Legirung wiedergewonnen wird, indess haben sie alle Nachtheile des Zinkgewinnungsprocesses, dieses unvollkommensten aller metallurgischen Prozesse. Sie sind mit einem hohen Brennmaterialaufwand und einem bedeutenden Verbrauch von Retorten verbunden, welche letztere durch den Bleigehalt der Legirung rasch zerstört werden. Ausserdem wird das Zink nur theilweise und nicht vollständig als Metall, sondern zum Theil als ein Gemenge von Oxyd und Metall wiedergewonnen.

Durch Einleiten von gespanntem Wasserdampf in die geschmolzene und zur Rothgluth erhitzte Legirung nach Cordurié's Methode wird dieselbe in einen metallischen und in einen oxydischen Theil zerlegt. Der metallische Theil ist Werkblei von sehr hohem Silbergehalte; der oxydische Theil, welcher sich über dem Metallbade ablagert und mit Leichtigkeit abgehoben werden kann, ist ein Gemenge von Zinkoxyd, Bleioxyd und Werkbleikörnern.

Dieses Verfahren bietet den grossen Vortheil, den Zinkgehalt der Legirung in dem gedachten oxydischen Theile zu concentriren. Dasselbe würde vollkommen sein, wenn eine rationelle Methode zur Zugutemachung dieses oxydischen Theiles existirte. Derselbe hat nämlich in Folge des Gehaltes an mechanisch eingemengten Werkbleikörnern noch einen bedeutenden Silbergehalt, dessen vollständige Ausgewinnung bei dem gleichzeitigen hohen Zinkgehalte auf bedeutende Schwierigkeiten stösst.

Die Entfernung des Zinks aus diesem oxydischen Theile durch Säuren ist mit den nämlichen Uebelständen verbunden, wie die Extraction des Zinks aus der Legirung mit Hülfe von Säuren. Auch beim Schmelzen oder Destilliren des oxydischen Theiles treten die Nachtheile ein, mit welchen die Verarbeitung der Legirung auf diesem Wege verbunden ist.

Als der beste Weg zur Verarbeitung des oxydischen Theiles erwies sich bisher das Eintränken desselben in das bei der Zersetzung der Legirung durch Wasserdampf entstandene flüssige silberreiche Blei während des Abtreibeprocesses. Die Bleikörner schmelzen bei diesem Eintränken zum grösseren Theile aus dem oxydischen Gemenge aus und vereinigen sich mit dem Metallbade, während das Zinkoxyd mit einem Theile Bleioxyd gemengt als eine teigartige Masse auf der Oberfläche des Bades schwimmt und von derselben abgezogen werden kann. Dieses Gemenge von Zinkoxyd und Bleioxyd hält aber noch so viel Silber zurück, dass es noch einer besonderen Verarbeitung im Schachtofen bedarf, welche mit den bereits dargelegten Uebelständen des Flach'schen Verfahrens verbunden ist.

Auch von anderweiten, hier und da zur Ausführung gelangten Methoden zur Zugutemachung der Legirung, deren Betrachtung zu weit führen würde, entspricht keine den Anforderungen an einen rationellen Hüttenbetrieb.

Ist hiernach von den bisher bekannten Methoden der Entsilberung des Werkbleies mit Hülfe von Zink keine im Stande gewesen, die Schwierigkeiten, welche der Zinkgehalt des silberhaltigen Productes der Verarbeitung desselben entgegensetzte, zu heben, so ist in der jüngsten Zeit auf dem Oberharze ein Verfahren in Verbindung mit Cordurié's Methode zur Ausführung in grossartigem Maassstabe gelangt, welches nach den mit demselben erzielten technischen und ökonomischen Resultaten die Aufgabe gelöst haben dürfte,

1. die silberhaltige Legirung ohne Schwierigkeiten mit einem Minimum von Metallverlusten auf Silber zu verarbeiten,
2. die Gesamtmenge des bei der Entsilberung verbrauchten Zinks mit ökonomischem Vortheile in der Gestalt eines Productes von dem Werthe des Zinks wiederzugewinnen.

Dieses von dem Verfasser angegebene Verfahren besteht darin, nach Zerlegung der Legirung durch Wasserdampf in einen metallischen und einen oxydischen Theil den letzteren durch Behandlung mit Ammonium-Carbonat von seinem Zinkgehalte zu befreien und das dadurch erhaltene Gemenge von silberhaltigem Blei und Bleioxyd entweder beim Abtreiben des metallischen Theiles einzutränken oder nach vorgängiger Reduction des Bleioxydes für sich abzutreiben. Die ammoniakalische Zinklösung wird der Destillation unterworfen, wodurch man unter Gewinnung von basischem Zink-Carbonat das Ammoniak regenerirt. Das basische Zink-Carbonat wird durch Glühen in Zinkoxyd verwandelt, welches letztere als weisse Farbe (Zinkweiss) in den Handel gebracht wird.

Die nähere Beschreibung und wissenschaftliche Begründung dieses Verfahrens sind in dem folgenden Abschnitte enthalten.

### Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink im Oberharz.

#### 1. Geschichtliches.

Das auf den Hüttenwerken des Oberharzes durch Zusammenschmelzen von silberhaltigem Bleiglanz mit eisenhaltigen Zuschlägen (Niederschlagsarbeit) erzeugte Werkblei enthält im Durchschnitt 0,15 pCt. Silber und an fremden Bestandtheilen

0,285 pCt. Kupfer,

0,008 „ Eisen,

0,442 „ Antimon.

Viele Jahrhunderte hindurch wurde das Oberharzer Werkblei direct abgetrieben. In den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts wurde der Pattinson'sche Process eingeführt und dadurch der Treibprocess auf das durch diese Methode angereicherte Werkblei beschränkt. Der erste Versuch der Entsilberung des Werkbleies durch Zink wurde gegen Ende des Jahres 1867 auf der Clausthaler Hütte ausgeführt und gab im Vergleiche zum Pattinson-Process so günstige ökonomische Resultate, dass der letztere im Jahre 1868 verlassen und durch den Zink-Entsilberungsprocess ersetzt wurde.

Die bei diesem Processe erhaltene Blei-Zink-Silber-Legirung, Zinkschaum genannt, wurde nach vorgängiger Aussaigerung eines Theiles Blei aus derselben unter Zusatz von Kupferschlacken und bleihaltigen Hüttenproducten (bleiischen Vorschlägen) im Schachtofen bei niedriger Temperatur und Windpressung auf Werkblei mit  $2\frac{1}{2}$  pCt. Silber verschmolzen. Bei diesem Processe wurde das Zink zum grösseren Theile verschlackt, zum geringeren Theile verflüchtigt.

Die Entfernung des Zinks aus dem entsilberten Blei geschah anfangs durch Chlorblei, dann durch Stassfurter Kali-Abraumsalze.

Zur Erzielung von reinem Handelsblei aus dem entsilberten Blei musste ausser dem Zink auch das Antimon aus demselben entfernt werden. Zu diesem Zwecke wurde das Blei nach der Entfernung des Zinks aus demselben einem oxydirenden Schmelzen im Treibofen unterworfen, wodurch das Antimon im Zustande des antimonsauren Bleies entfernt wurde.

Die Entzinkung des entsilberten Bleies mit Stassfurter Salz verursachte die Bildung schwer-schmelzbarer magnesiahaltiger Salzschlacken, die Entfernung des Antimons durch oxydirendes Schmelzen im Treibofen war mit erheblichen Metallverlusten verbunden. Man versuchte daher das entsilberte Blei durch die verschiedensten Chlorürungs- und Oxydationsprocesse, nämlich durch Schmelzen mit Chilisalpeter, durch Einleiten von erhitzter Gebläseluft in das vorher durch Stassfurter Salz entzinkte Metallbad, durch Polen (Umrühren mit Holzstangen) unter Zusatz von Bleioxyd (Bleiglätte), durch Polen mit Stassfurter Salz, durch einfaches Polen ohne Salz und ohne Bleiglätte, durch Einleiten von Wasserdampf in das Metallbad nach Cordurié's Methode zu raffiniren.

Von allen diesen Methoden, welche grösstentheils das Versuchsstadium nicht zu überwinden vermochten, erwies sich die Cordurié'sche als die vorzüglichste. Dieselbe gestattet ausser der Entfernung des Zinks auch die Entfernung des Antimons in dem nämlichen Apparate in der kürzesten



Zeit. Die Entfernung des Antimons geschieht bei diesem Processe nicht durch die chemische Einwirkung des Wasserdampfes, sondern durch die Einwirkung des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft auf das durch den Wasserdampf in eine sprudelnde Bewegung versetzte Metallbad.

Das Cordurié'sche Verfahren wurde daher im Jahre 1869 auf der zur Central-Entsilberungsanstalt für die Oberharzer Werkbleie eingerichteten Lautenthaler Hütte betriebsmässig eingeführt.

Die Entfernung des Zinks aus der Blei-Zink-Silber-Legirung durch Verschmelzen derselben in Schachtöfen hatte die bereits oben dargelegten Nachtheile des Flach'schen Verfahrens und gab ausserdem dadurch, dass diese Arbeit zur Vermeidung von Silberverlusten durch Verflüchtigung bei sehr niedriger Windpressung betrieben werden musste, zu einem übermässig hohen Brennmaterialverbrauch Anlass.

Zur Beseitigung dieser Methode suchte man die Entfernung des Zinks aus der Legirung 1) durch Extraction vermittelt Schwefelsäure, 2) durch Chlorürung auf trockenem Wege, 3) durch Zusammenschmelzen der Legirung mit Bleiglätte im Treibofen, 4) durch Aussaigern eines Theiles Blei aus der Legirung und Abdestilliren der Rückstände, 5) durch Zersetzung der Legirung mit Hülfe von Wasserdampf nach Cordurié's Methode zu bewirken.

Auch hier erwies sich das Cordurié'sche Verfahren als das rationellste. Das durch Anwendung desselben erhaltene silberhaltige Blei liess sich direct abtreiben, dagegen verursachte die Verarbeitung des den Gesamtzinkgehalt der Legirung im Zustande des Oxydes enthaltenden oxydischen Theiles, welcher  $2\frac{1}{2}$  pCt. Silber enthielt, mancherlei Schwierigkeiten.

Das von Cordurié angewendete Verfahren der Extraction des Zinkoxydes durch Salzsäure konnte wegen des hohen Preises der Salzsäure im Oberharz und wegen der Werthlosigkeit des Chlorzinks keine Anwendung finden.

Versuche, den zinkhaltigen Theil der Oxyde auf mechanischem Wege durch Auswaschen von dem bleihaltigen Theile derselben zu trennen, gaben ebenso ungünstige Resultate, wie die versuchte Extraction des Zinkoxydes durch Schwefelsäure und durch Natron.

In Folge dessen wurde das durch Herrn Bergrath Strauch zu Lautenthal vorgeschlagene Verfahren des Eintränkens des oxydischen Theiles in das bei der Zersetzung der Legirung erhaltene silberhaltige Blei eingeführt. Die zinkhaltigen Oxyde, welche nach dem Eintränken noch 0,20 bis 0,40 pCt. Silber enthielten, wurden anfangs mit bleihaltigen Producten (Vorschlägen) auf silberhaltiges Blei verschmolzen, später aber beim Verschmelzen von Bleiglanz auf Blei zugesetzt. In beiden Fällen hielt die Schlacke gewisse Mengen Silber zurück.

An die Stelle der Zugutemachung des oxydischen Theiles durch das directe Eintränkverfahren ist seit Mitte des Jahres 1879 das oben erwähnte Verfahren der Extraction des Zinkoxydes durch Ammonium-Carbonat getreten.

## 2. Das gegenwärtig in Anwendung stehende Verfahren der Entsilberung des Werkbleies durch Zink auf dem Oberharze.

Nach dem Vorgetragenen umfasst die Verarbeitung des Werkbleies auf Silber und Blei die nachstehenden, in der aufgeführten Reihenfolge zur Anwendung gelangenden Processe, welche einer näheren Erörterung unterzogen werden sollen.

1. Zerlegung des silberhaltigen Bleies (Werkblei) vermittelt Zink in silberfreies Blei und in eine Blei-Zink-Silber-Legirung.
2. Verwandlung des silberfreien Bleies in Handelsblei durch Entfernung des Zinks und Antimons aus demselben vermittelt Wasserdampf.
3. Verwandlung der Blei-Zink-Silber-Legirung in einen Blei- und Silberhaltigen Theil und in Zinkweiss durch Wasserdampf und Ammoniumcarbonat.
4. Verarbeitung des blei- und silberhaltigen Theiles der Legirung auf Silber und Glätte durch den Abtreibe-Process.

## I. Zerlegung des Werkbleies mittelst Zink in silberfreies Blei und in eine Blei-Zink-Silber-Legirung.

Das auf den Oberharzer Hütten erzeugte Werkblei hat nach Hampe (Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate Bd. 18) die nachstehende Zusammensetzung:

	Clausthaler Hütte	Lautenthaler Hütte	Altenauer Hütte
Pb	98,2944	98,96475	98,83781
Cu	0,1862	0,2838	0,2399
Sb	0,7203	0,5743	0,7685
As	0,0064	0,0074	0,0009
Bi	0,0048	0,0082	0,0039
Ag	0,1412	0,1421	0,1400
Fe	0,0064	0,0089	0,0035
Zn	0,0028	0,0024	0,0025
Ni	0,0023	0,0068	0,0028
Co	0,00016	0,00035	0,00019
Cd	Spur	Spur	Spur
	100,00000	100,00000	100,00000

Schmilzt man ein derartig zusammengesetztes Werkblei mit Zink zusammen, so vereinigen sich Silber, Kupfer, ein Theil Blei und ein geringer Theil Antimon mit dem grössten Theile des Zinks zu einer Legirung, deren Schmelzpunkt höher liegt als der des Bleies. Beim Erkaltenlassen des Metallbades bis zum Schmelzpunkte des Bleies tritt die Legirung als eine Kruste auf die Oberfläche desselben. Gold, welches in quantitativ nicht nachweisbaren Mengen im Blei enthalten ist, geht ebenfalls in die Legirung über. Kobalt, Nickel, Eisen und Wismuth bleiben vollständig in dem Blei zurück. Von dem Antimon geht nur eine geringe Menge in die Legirung über, der bei Weitem grössere Theil desselben verbleibt beim Blei. Das Zink geht zum grössten Theile in die Legirung über, während ein kleinerer Theil desselben im Blei zurückbleibt. Von dem Blei geht ein sehr beträchtlicher Theil in die Legirung über, ein noch grösserer Theil desselben mengt sich mit der Legirung, so dass die von dem Metallbade abgehobene Kruste ein Gemenge von Werkblei und Legirung bildet.

Durch dieses Verhalten der einzelnen Bestandtheile des Werkbleies beim Behandeln des letzteren mit Zink in der Schmelzhitze sind die chemischen Vorgänge bei der Zerlegung des Werkbleies in silberfreies Blei und eine silberhaltige Legirung dargelegt.

Man erhält hiernach als Resultat der Zerlegung einerseits ein Gemenge von Werkblei mit einer Zink-Blei-Silber-Kupfer-Gold-Legirung, welche einen geringen Theil Antimon enthält, andererseits ein nahezu silber- und kupferfreies, aber zink- und antimonhaltiges Blei mit den ursprünglich in demselben vorhanden gewesen Verunreinigungen von Arsen, Wismuth, Eisen, Nickel und Kobalt.

Hinsichtlich der Zeitfolge ist zu bemerken, dass zuerst das Kupfer und das Gold und erst nach diesen Metallen das Silber in die Legirung übertreten.

Aus diesem Verhalten zieht man zweierlei technische Vortheile. Einerseits sucht man zu Anfang der Entsilberung durch Zusatz einer verhältnissmässig geringen Menge Zink zum Werkblei das in demselben enthaltene Gold und Kupfer zu extrahiren, andererseits ist man nach der Entfernung des Kupfers aus dem Werkblei in der Lage, den letzten Theil des zur Entsilberung verwendeten Zinks, welcher sich noch nicht hinreichend mit Silber gesättigt hat, von Neuem zur Entsilberung zu verwenden, ohne durch denselben Kupfer in das Metallbad zurückzuführen.

Die Menge des zur Extraction des Silbers aus dem Oberharzer Werkblei erforderlichen Zinks beträgt nach langjährigen Erfahrungen das Zehnfache vom Gewichte des Silbers. Hierbei muss indess bemerkt werden, dass man das Silber nicht total, sondern bis auf 0,0004 bis 0,0005 pCt. vom Gewichte des Werkbleies extrahirt, da die Extraction der letzten Antheile Silber aus dem Werkblei einen zu hohen Zinkverbrauch veranlassen würde und deshalb nicht lohnend ist.

Die technische Ausführung des im Vorstehenden wissenschaftlich begründeten Zerlegungsprocesses gestaltet sich wie folgt:

Das Werkblei wird in Quantitäten von je 250 Ctr. in gusseisernen Kesseln eingeschmolzen und dann nach Entfernung der sich auf der Oberfläche des Metallbades ausscheidenden kupferhaltigen Krätzen (Schlicker) einer dreimaligen Behandlung mit Zink unterworfen. Das Zink wird in Platten auf die Oberfläche des Metallbades gelegt, und das letztere alsdann bis zur Schmelztemperatur des Zinks erhitzt. Alsdann wird das geschmolzene Zink durch Umrühren des Metallbades mit einer durchlöcherten Kelle in innige Berührung mit dem zu entsilbernden Blei gebracht. Nach halbstündigem Umrühren lässt man langsam erkalten. Es scheidet sich nun allmähig die Legirung des Zinks mit Blei und Silber bezw. Kupfer und Gold auf der Oberfläche des Metallbades aus und wird in dem Maasse, wie sie sich bildet, vermittelst einer durchlöcherten Kelle abgehoben. Die Legirung ist aus dem Metallbade entfernt, sobald sich Bleikrystalle auf der Oberfläche desselben zeigen. Man steigert dann wieder die Temperatur des Bades, setzt eine zweite Partie Zink zu und verfährt wie beschrieben.

Nach dem Abheben der entsprechenden Legirung wird noch eine dritte Portion Zink zugesetzt und in gleicher Weise verfahren. Ergibt die nach dem Abheben der entsprechenden Legirung zunehmende Probe den Silbergehalt des Bleies zu mindestens 0,0006 pCt., so ist die Entsilberung beendet und man schreitet zum Raffiniren des entsilberten Bleies, andernfalls werden durch nochmaligen Zusatz einer entsprechenden Menge Zink die letzten Antheile des Silbers aus dem Blei extrahirt.

Das Gewicht der ersten Portion Zink beträgt 44 Pfd. Dieser Zinkzusatz nimmt den Gold- und fast den gesammten Kupfergehalt des Werkbleies in sich auf, während der Silbergehalt der gebildeten Legirung 0,18 bis 0,19 pCt. vom Gewichte derselben nicht übersteigt.

Diese Legirung führt den Namen „Kupferschaum“ und wird für sich allein verarbeitet, um den Goldgehalt derselben auszugewinnen. Das Gewicht der zweiten Portion Zink beträgt 100 Pfd. Gleichzeitig mit derselben setzt man die Gesammtmenge der bei der Behandlung des Metallbades mit der dritten Portion Zink erhaltenen Legirung zu. Die letztere ist noch nicht mit Silber gesättigt und nimmt daher noch einen Theil desselben auf. Dieser zweite Zinkzusatz nimmt die Hauptmenge des Silbers aus dem Werkblei in sich auf. Der Silbergehalt des letzteren, welcher ursprünglich 0,14 bis 0,15 pCt. vom Gewichte des Werkbleies betrug, verminderte sich nach dem Abheben der zweiten Legirung auf 0,02 pCt.

Zur Entfernung dieser letzten Antheile von Silber setzt man dem Werkblei noch eine dritte Portion Zink im Gewichte von 160 Pfd. zu. Das Gewicht dieses Zusatzes ist deshalb so gross, weil zur Entfernung der letzten Antheile Silber aus dem Werkblei ein Zinküberschuss erforderlich ist. Es erfolgt deshalb auch eine noch nicht mit Silber gesättigte Legirung, welche mit dem zweiten Zinkzusatz noch einmal in das Metallbad eingerührt wird.

Die Legirungen mit dem zweiten und dritten Zinkzusatze führen den Namen „Zinkschaum“.

Die Dauer des Zerlegungsprocesses beträgt (bei 250 Ctr. Blei) 22 Stunden. Diese Zeit theilt sich auf die verschiedenen Stadien des Processes wie folgt:

	Stunden
Einschmelzen des Werkbleies . . . . .	6
„ und Einrühren des ersten Zinkzusatzes . . . . .	$\frac{1}{2}$
Erkaltenlassen des Metallbades und Abheben der gebildeten ersten Legirung . . . . .	$2\frac{1}{2}$
Erhitzen des Metallbades und Einschmelzen der zweiten Portion Zink . . . . .	3
Einrühren des Zinks in das Metallbad . . . . .	$\frac{1}{2}$
Erkaltenlassen des Metallbades und Abheben der gebildeten zweiten Legirung . . . . .	3
Erhitzen des Metallbades und Einschmelzen der dritten Portion Zink . . . . .	2
Einrühren des Zinks in das Metallbad . . . . .	$\frac{1}{2}$
Erkaltenlassen des Metallbades und Abheben der dritten Legirung . . . . .	$3\frac{1}{2}$
zusammen	$21\frac{1}{2}$
	2*

enthaltenen Metalle Nickel, Kobalt, Eisen und Kadmium. Analog dem Blei und Antimon zersetzen

Die Kessel, in welchen der Process ausgeführt wird, liegen horizontal nebeneinander und dienen früher zur Entsilberung des Werkbleies nach Pattinson's Methode. Zwischen je zwei Entsilberungskesseln befindet sich ein zur Aufnahme der abgehobenen Silberlegirung bestimmter Kessel (Schaumkessel), in welchem dieselbe durch Ausschmelzen von einem Theile anhaftenden Bleies befreit wird.

Die etagenförmige Anordnung der Kessel verdient den Vorzug vor der horizontalen, indem bei der ersteren das Ueberschöpfen der Legirung vor der Saigerung vermieden wird und das anstrengende Auskellen des Bleies in die Formen durch das bequeme Abzapfen desselben ersetzt wird. Auch halten die Kessel hier längere Zeit, weil jeder Theil des Entsilberungsprocesses, Entsilbern, Raffiniren und Saigern, in einem besonderen Kessel stattfinden kann und daher ein Kessel nicht, wie bei der horizontalen Anordnung, wo das Entsilbern und Raffiniren in dem nämlichen Kessel stattfindet, auf die verschiedensten Temperaturen in Anspruch genommen zu werden braucht.

## II. Verwandlung des silberfreien Bleies in Handelsblei durch Entfernung des Zinks und Antimons aus demselben mittelst Wasserdampf.

Durch die Behandlung mit Zink ist das Werkblei von seinem Gehalte an Silber und Kupfer befreit worden, dagegen hat es  $\frac{1}{2}$  pCt. von seinem Gewichte an Zink in sich aufgenommen und enthält noch den grössten Theil des in ihm vorhanden gewesenen Antimons sowie geringe Verunreinigungen von Kobalt, Nickel und Eisen.

Von diesen Verunreinigungen, besonders von Zink und Antimon, muss das entsilberte Blei befreit werden, wenn es mit Vortheil im Handel verwertbar sein soll.

Die chemischen Principien, mit deren Hülfe man die „Reinigung“ des Bleies vornimmt, sind nachstehend entwickelt.

1. Erhitzt man zinkhaltiges Blei zur Kirschrothgluth bei Luftabschluss und leitet dann Wasserdampf durch dasselbe, so zerlegt das Zink das Wasser und verwandelt sich in Zinkoxyd, während Wasserstoff frei wird. Gleichzeitig wird durch den nicht ganz zu vermeidenden Zutritt von Luft zu dem Metallbade ein Theil Blei oxydirt.

Bleioxyd und Zinkoxyd treten mit einander gemengt als ein lockeres Pulver auf die Oberfläche des Metallbades. Die Entfernung des Zinks aus dem Blei lässt sich daran erkennen, dass bei der Entnahme einer Probe aus dem Metallbade keine Zinkflamme mehr erscheint und dass das geschmolzene Blei beim Ausgiessen aus einem Probekessel keine lappenförmigen Ansätze von Zink-Blei an demselben bildet.

2. Behandelt man Blei, welches Zink und Antimon enthält, in der beschriebenen Weise bei Luftabschluss, so wird das Zink vollständig, das Antimon gar nicht oxydirt.

3. Erhitzt man antimonhaltiges Blei zur Kirschrothgluth, so wird bei Luftzutritt das Antimonblei in antimonsaures Blei verwandelt, welches letztere als eine geschmolzene Masse von dunkler Farbe auf die Oberfläche des Metallbades tritt. So lange das Antimon sich oxydirt, wird nur verhältnissmässig wenig Blei oxydirt. Erst nach beendigter Oxydation des Antimons tritt eine starke Bildung von Bleioxyd (Bleiglätte) ein.

4. Leitet man durch zur Kirschrothgluth erhitztes antimonhaltiges Blei bei Luftzutritt gespannten Wasserdampf, so tritt dadurch, dass die einzelnen Theile des Metallbades durch den Dampf aufgewühlt und mit der Luft besser in Berührung gebracht werden, eine bedeutend schnellere Oxydation des Antimons ein als beim ruhigen Stehenlassen des Metallbades. Die Entfernung des Antimons aus dem Metallbade ist beendet, sobald die Bildung von Glätte beginnt, was an einer Probe sehr leicht erkannt werden kann.

Hiernach verhalten sich die in einer Blei-Zink-Antimon-Legirung enthaltenen Elemente gegen Wasserdampf ebenso, als ob sie frei wären. Zink zersetzt das Wasser mit Leichtigkeit bei Rothgluth; Antimon und Blei dagegen zersetzen das Wasser erst bei Weissgluth sehr langsam unter Bildung von Antimonoxyd und Bleioxyd. Das nämliche Verhalten wie Zink zeigen die in geringerer Menge im Blei

die ebenfalls in sehr geringer Quantität im Blei enthaltenen Metalle Wismuth und Kupfer das Wasser erst bei Weissglühhitze sehr langsam und unvollständig.

Das wesentliche Moment bei der Entfernung des Zinks aus dem Blei bildet hiernach die Temperatur mit dem Luftabschluss, bei der Entfernung des Antimons die Temperatur mit dem Luftzutritt. Bei der Entfernung des Zinks darf die Temperatur nicht über die Rothgluth hinaus gesteigert werden. Wenn nun trotz der Innehaltung der Rothgluth beim Einleiten von Wasserdampf unter Luftabschluss ausser dem Zink auch Blei und ein geringer Theil Antimon oxydirt werden, so geschieht dies durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, welche letztere theils mit dem Wasserdampf, theils durch undichte Stellen der Verschlussvorrichtung in, bezw. auf das Metallbad geführt wird. Auch ein Theil des Zinks wird auf diese Weise oxydirt.

Auf Grund dieser durch eine Reihe von Versuchen festgestellten wissenschaftlichen Thatsachen gestaltet sich die Technik des Reinigungsprocesses sehr einfach.

Man entfernt zuerst das Zink durch Einleiten von Wasserdampf von 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Atmosphären Spannung in das durch eine schmiedeeiserne mit Abzugsrohr für den Wasserdampf versehene Haube von der Luft abgeschlossene Metallbad. Nachdem man das auf die Oberfläche des Metallbades getretene Zinkoxyd, welches mit Bleioxyd und Bleikörnern gemengt ist, entfernt hat, lässt man bei Luftzutritt wiederum Wasserdampf in das Metallbad treten und entfernt dadurch das Antimon.

Dieser Process schliesst sich unmittelbar an den Entsilberungs-Process an und wird in dem nämlichen Apparate wie der erstere ausgeführt. Nach beendigter Extraction des Silbers aus dem Werkblei wird das Metallbad durch vierstündiges starkes Feuern in dunkle Rothgluth gebracht. Dann setzt man zur Erzielung des Luftabschlusses die oben erwähnte Haube auf den Schmelzkessel und leitet durch ein gusseisernes Rohr Wasserdampf auf den Boden des Metallbades. Verschiedene von Kuhle mann untersuchte Proben ergaben nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Durchleiten von Wasserdampf durch das Metallbad 0,402 pCt. Zink in demselben, nach  $1\frac{1}{2}$  stündigem Durchleiten des Dampfes bei Blei, welches nur noch wenig lappte, 0,116 pCt. Zink und bei Blei, welches nicht mehr lappte, sowie bei völliger Trockenheit der Oxyde 0,0004 pCt. Zink. In dem letzteren Falle ist der Entzinkungsprocess, welcher in der Regel 2 Stunden dauert, beendigt. Man entfernt nun nach Abnahme der Haube das ein gelbes Pulver bildende Gemenge von Zinkoxyd, Bleioxyd und Bleikörnern vermittelt einer Kelle von dem Metallbade und leitet dann abermals Wasserdampf durch das Metallbad. Bei dem jetzt nicht mehr ausgeschlossenen Zutritt von atmosphärischer Luft zu dem Metallbade oxydirt sich das Antimon und tritt als eine schwarze geflossene Masse an die Oberfläche. Dieses Product, Abstrich genannt, ist ein Gemenge von antimonisaurem Blei mit antimonigsaurem Blei. Die Dauer des Processes beträgt zwei Stunden. Sein Ende ist durch die Bildung von Bleiglätte auf dem Metallbade erkennbar.

Nach der Entfernung des Abstrichs ist das Blei rein. Man lässt das rothglühende Metallbad nun eine Stunde lang erkalten und schreitet dann zum Ausschöpfen des Bleies in gusseiserne Formen.

Die chemische Zusammensetzung des Bleies ergibt sich aus den nachstehenden, in den Monaten Februar und März 1879 im Königlichen Laboratorium zu Clausthal ausgeführten Analysen:

	Fraatz	Fraatz	Rösing
Bi	0,00737 pCt.	0,00437	0,00858
Cu	0,00072 „	0,00061	0,00028
Sb	0,00441 „	0,00406	0,00497
Ag	0,00060 „	0,00050	0,00030
Cd	Spur	Spur	0,00082
Fe	0,00116 „	0,00096	0,00126
Ni	Spur	Spur	0,00018
Zn	0,00050 „	0,00030	0,00086
Pb	99,98524 „	99,98920	99,98275
	100,00000 pCt.	100,00000	100,00000

## 14 Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink und die neuesten Fortschritte dieser Entsilberungsmethode u. s. w.

Vor der Einführung des Zink-Entsilberungsprocesses wurde das Handelsblei anfänglich durch die Reduction der bei dem Abtreibeprocess entstandenen Glätte, später durch den Pattinson-Process dargestellt. Die Verunreinigungen des durch diese Processe erzeugten Handelsbleies ergeben sich aus den nachstehenden Analysen:

## Blei vom Abtreiben und Glättefrischen.

	Lautenthaler Hütte nach Streng	Clausthaler Hütte nach Hilgenberg
Cu	0,07	0,081
Sb	0,240	0,023
Fe	0,005	0,0086
Zn	0,015	0,013

## Blei vom Pattinson-Process.

	Altenauer Hütte Streng	Clausthaler Hütte Hampe	Lautenthaler Hütte Hampe
Cu	0,020	0,039	0,0374
Sb	0,040	0,004	0,0016
Fe	0,0035	0,004	0,0044
Zn	0,008	—	—

Der Rückhalt an Silber in diesen Bleisorten ist nicht angegeben. Derselbe beträgt erfahrungsmässig bei dem Blei vom Abtreiben und Glättefrischen 0,0025 pCt., beim Blei von dem Pattinson-Process 0,002 pCt.

Vergleicht man diese Analysen mit den Analysen des Bleies von der Zinkentsilberung, so ersieht man, dass das letztere bedeutend geringere Mengen von Verunreinigungen sowohl wie von Silber zurückhält als das Blei aus den älteren Processen, und kommt zu dem Rückschluss, dass der Zink-Entsilberungsprocess nicht nur die vollkommenste Methode der Entsilberung, sondern auch die vollkommenste Methode der Gewinnung von reinem Handelsblei ist.

Das bei der Entfernung des Zinkes aus dem entsilberten Blei erhaltene Gemenge von Oxyden hat nach einer im Königlichen Laboratorium zu Clausthal ausgeführten Analyse die nachstehende Zusammensetzung:

Antimonsäure . . . . .	1,893
Eisenoxyd . . . . .	0,986
Zinkoxyd . . . . .	23,775
Bleioxyd . . . . .	37,933
Blei . . . . .	34,236

Aus diesem Gemenge wäscht man den leichteren Theil in Gestalt eines Gemenges von 60 bis 67 pCt. Zinkoxyd und 30 bis 40 pCt. Bleioxyd, welches als gelbe Farbe Verwerthung findet, aus, während der aus Bleioxyd und Blei bestehende Rückstand durch reducirendes Schmelzen im Schacht-ofen auf ein Blei zweiter Qualität verarbeitet wird.

Das bei der Reinigung des Bleies von Antimon erhaltene Gemenge von antimonsaurem oder antimonigsaurem Blei mit Bleioxyd wird durch reducirendes Schmelzen im Schacht-ofen gemeinsam mit antimonhaltigen Producten von anderen Hüttenprocessen auf Antimonblei verarbeitet, welches letztere noch einmal in den Entsilberungskesseln eingeschmolzen und durch Einleiten von gespanntem Wasserdampf bei niedriger Temperatur von mechanischen Verunreinigungen befreit wird.

Das so erhaltene sog. Antimonialblei besteht nach den im Königlichen Laboratorium zu Clausthal ausgeführten Analysen aus 13 bis 17 pCt. Antimon und 83 bis 87 pCt. Blei.

### III. Verwandlung der Blei-Zink-Silber-Legirung in einen blei- und silberhaltigen Theil und in Zinkweiss vermittelt Wasserdampf und Ammonium-Carbonat.

Die bei der Behandlung des silberhaltigen Bleies mit Zink erhaltene Blei-Zink-Silber-Legirung ist noch verhältnissmässig arm an Silber, weil sie mit einem bedeutenden Theile Blei gemengt ist. Man sucht daher vor der weiteren Verarbeitung derselben einen grossen Theil Blei aus derselben zu entfernen.

Die Möglichkeit der Entfernung eines Theiles Blei aus der Legirung oder, richtiger gesagt, dem Gemenge von Blei und Legirung beruht darauf, dass die Blei-Zink-Silber-Legirung einen höheren Schmelzpunkt hat als das Blei.

Erhitzt man eine bleihaltige Blei-Zink-Silber-Legirung bis zum Schmelzpunkte des Bleies, so schmilzt das Blei aus, während die Legirung fest bleibt und von dem geschmolzenen Blei abgehoben werden kann. Je höher man über den Schmelzpunkt des Bleies hinausgeht, um so mehr Blei schmilzt aus. Erreicht die Temperatur eine bestimmte Höhe, so tritt eine Oxydation des Zinks und des Bleies ein, und auf dem Metallbade schwimmt ein Gemenge von Zinkoxyd, Legirung und verschiedenen Oxydationsstufen des Bleies. Bei noch weiter gesteigerter Temperatur erhält man einerseits silberhaltiges Blei, andererseits ein Gemenge von Zinkoxyd und Bleioxyd. In diesem Falle geht derjenige Theil des Silbers, welcher an das jetzt oxydirte Zink gebunden war, an das Blei zurück. Würde sich das Zinkoxyd rein ausscheiden, so wäre die Entfernung des Zinks aus der Legirung auf einfache Weise bewirkt. Leider aber hält das Zinkoxyd, welches mit dem Bleioxyd eine zähe teigartige Masse bildet, so bedeutende Mengen Legirung zurück, dass eine Trennung derselben von der Gesamtmenge der Legirung dadurch illusorisch wird.

Nun schmilzt eine stark mit Zinkoxyd gemengte Legirung wegen der Unschmelzbarkeit des Zinkoxyds nicht mehr ein.

Da die Legirung aber behufs ihrer späteren Zerlegung durch Wasserdampf nach dem Aussaigern des Bleies eingeschmolzen werden muss, so ist die Temperatur beim Aussaigern des Bleies so niedrig zu halten, dass eine Oxydation des Zinks der Legirung vermieden wird. Auch muss so viel Blei in der Legirung zurückgehalten werden, dass der nach der Zerlegung der Legirung durch Wasserdampf erhaltene oxydische Theil derselben nach vorgängiger Entzinkung in den bei der Wasserdampfzersetzung erhaltenen metallischen Theil mit Leichtigkeit eingetärnkt werden kann.

Die technische Ausführung des vorstehend begründeten Saigerprocesses ist sehr einfach. Die bei der Entsilberung des Werkbleies abgehobene Legirung wird in gusseiserne Kessel übergeschöpft. Dieselben besitzen die nämliche Grösse und Gestalt wie die Entsilberungskessel. Ihre Lage zu den letzteren ist, wie bereits erwähnt, derartig, dass sich zwischen je zwei Entsilberungskesseln ein Saigerkessel befindet.

Ebenso wie der Zinkschaum wird auch der Kupferschaum einer Saigerung unterworfen.

Die durch Saigerung von einem Theile ihres Bleigehaltes befreite Legirung führt den sehr unglücklich gewählten Namen Zinkstaub, bzw. Kupferstaub. Dieselbe enthält absolut nichts Staubartiges, sondern bildet eine feste, geflossene Masse. Es würde sich mehr empfehlen, derselben den Namen Reichschaum zu geben.

Die chemische Zusammensetzung dieser Legirung (reicher Zinkschaum) ergeben die nachstehenden, im Jahre 1878 im Königlichen Laboratorium zu Clausthal von Rösing ausgeführten Analysen:

R. Zinkschaum aus Altenauer Werkblei.			R. Zinkschaum aus Lautenthaler Werkblei.		
Pb . . .	75,675	} 80,085 pCt. Pb	77,820	} 81,530 pCt. Pb	
Pb O . . .	4,75		4,00		
Zn . . .	11,78	} 12,26 pCt. Zn	12,11	} 12,45 pCt. Zn	
Zn O . . .	0,60		0,44		
Cu . . .	1,12		0,82		
Ag . . .	1,855		2,420		
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	1,72		0,37		
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,63		0,98		
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	Spur		—		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	1,87		1,04		
Cd . . .	Spur		Spur		
Ni . . .	Spur		Spur		
<hr/>			<hr/>		
100,000			100,000		

Man sieht hieraus, dass der Silbergehalt der Legirung verhältnissmässig niedrig und der Bleigehalt derselben sehr hoch ist. Da die Aussaigerung des Bleies in niedriger Temperatur vorgenommen worden ist, so ist auch, wie die Analyse ergibt, eine Bildung von Zinkoxyd nur in verschwindend geringer Menge eingetreten.

Von dem Verfasser wiederholt angestellte Versuche, die Absaigerung des Bleies durch Erhöhung der Temperatur noch weiter zu treiben, ergaben stets eine zu starke Oxydation von Zink und Blei und einen zu hohen Silbergehalt des abgasaigerten Bleies, so dass einerseits die Legirung bei dem nachfolgenden Prozesse sich nicht mehr einschmelzen liess, andererseits zur Extraction des Silbers aus dem abgasaigerten Blei, welches noch nicht treibwürdig war, eine bedeutende Menge Zink erforderlich war. Auch der Kupfergehalt der Legirung zieht der Anreicherung eine bestimmte Grenze, weil sich silberhaltiges Blei mit hohem Kupfergehalte nur unvollkommen im Treibofen verarbeiten lässt.

Aus der vorgedachten Legirung will man nun einerseits Blei und Silber, andererseits Zink gewinnen. Das letztere Metall ist ein sehr unangenehmer Begleiter bei allen metallurgischen Processen, weil es durch seine Flüchtigkeit in höherer Temperatur, seine leichte Oxydirbarkeit, die Schwermelzbarkeit seines Oxydes Betriebsstörungen und Metallverluste aller Art hervorruft. Man sucht sich desselben daher auch im vorliegenden Falle zuerst zu entledigen. Zu diesem Zwecke zerlegt man zuerst die Legirung durch Einleiten von gespanntem Wasserdampf in dieselbe in silberhaltiges Blei und in ein Gemenge von Zinkoxyd, Bleioxyd und Werkbleikörnern. Aus diesem Gemenge zieht man durch Ammonium-Carbonat das Zinkoxyd aus, so dass man nur ein Gemenge von Bleioxyd und Blei zurückbehält. Die Auflösung des Zinkoxydes in Ammonium-Carbonat wird abdestillirt, wodurch man basisches Zinkcarbonat unter gleichzeitiger Wiedergewinnung des zur Lösung angewendeten Ammoniaks erhält. Durch Glühen wird das Zink-Carbonat in Zinkoxyd verwandelt, welches als weisse Farbe unter dem Namen Zinkweiss Anwendung findet.

Als Endergebniss dieser Prozesse erhält man auf der einen Seite: „Werkblei und ein Gemenge von Bleioxyd mit Werkblei“, also einen blei- und silberhaltigen Theil, auf der anderen Seite „Zinkoxyd“.

Nach dem Gesagten trennt sich der Process der Verwandlung der Legirung in einen blei- und silberhaltigen Theil und in Zinkoxyd in zwei Abtheilungen resp. zwei besondere Processe, welche der Reihe nach betrachtet werden sollen.

A. Zerlegung der Legirung in einen zinkfreien metallischen Theil (silberreiches Blei) und in einen zinkhaltigen oxydischen Theil (Gemenge von Zinkoxyd, Bleioxyd und Blei).

B. Extraction des Zinks aus dem zinkhaltigen oxydischen Theil unter Gewinnung eines Gemenges von Bleioxyd und Blei und Herstellung von Zinkoxyd.



### A. Zerlegung der angereicherten Legirung in einen zinkfreien metallischen und in einen zinkhaltigen oxydischen Theil.

Diese Zerlegung geschieht durch Einleiten von gespanntem Wasserdampf in die geschmolzene rothglühende Legirung bei möglichster Vermeidung des Zutrittes der Luft zu dem Metallbade.

Die chemischen Vorgänge bei diesem Zerlegungsprocesse sind die nämlichen, welche bei der Reinigung des entsilberten Bleies von Zink dargelegt sind.

Die geschmolzene zur Rothgluth erhitzte Legirung zersetzt in Folge ihres Zinkgehaltes den Wasserdampf in seine Elemente. Das Zink verbindet sich mit dem Sauerstoff des Wasserdampfes, und Wasserstoff entweicht. Da beim Einschmelzen und zum Theil auch während des eigentlichen Zersetzungsprocesses die atmosphärische Luft nicht ganz abgehalten werden kann, so wird ausser Zink auch ein sehr bedeutender Theil Blei zu Bleioxyd oxydirt, welches mit dem Zinkoxyd gemengt als ein lockeres, graugrünes Pulver auf die Oberfläche des Metallbades tritt. Das unzersetzt bleibende metallische Blei, welches zum grossen Theile schon während des Einschmelzens der Legirung aus-saigert, sammelt sich auf dem Boden des Entsilberungskessels an. Ein Theil des metallischen Bleies bleibt in Gestalt feiner Körner in dem oxydischen Theile zurück. Kupfer und Antimon werden zum Theil durch den Sauerstoff der zutretenden Luft oxydirt, zum Theil bleiben sie in dem Blei zurück.

Man erhält demnach als Ergebniss der Behandlung der geschmolzenen rothglühenden Legirung mit Wasserdampf einen aus einer Blei-Silber-Legirung bestehenden metallischen Theil und einen den Zinkgehalt der Legirung im Zustande des Oxydes enthaltenden, aus Zinkoxyd und Bleioxyd mit ein-gemengten Theilen von silberhaltigem Blei bestehenden oxydischen Theil, welcher letztere als ein trockenes Pulver über dem metallischen Theile lagert.

Auf der Lautenthaler Hütte sind im Jahre 1878 Versuche der Zersetzung von Legirung, welche einerseits aus Blei der Röst- und Reductionsarbeit, andererseits aus Blei der Niederschlagsarbeit hervorgegangen war, angestellt worden. Die beiderseitigen Legirungen sowohl, wie die Producte des Zersetzungsprocesses sind im Königlichen Laboratorium zu Clausthal von Rösing analysirt worden. Die Ergebnisse dieser Analysen sind nachstehend aufgeführt:

Legirung aus Blei der Röst- und Reductionsarbeit (Altenau).			Legirung aus Blei der Nieder- schlagsarbeit (Lautenthal).		
Pb . . . . .	75,675	} 80,085 pCt. Pb	77,820	} 81,530 pCt. Pb	
Pb O . . . . .	4,75		4,00		
Zn . . . . .	11,78	} 12,26 pCt. Zn	12,11	} 12,45 pCt. Zn	
Zn O . . . . .	0,60		0,44		
Cu . . . . .	1,12		0,82		
Ag . . . . .	1,855		2,420		
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,72		0,37		
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,63		0,98		
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	Spur		—		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,87		1,04		
Cd . . . . .	Spur		Spur		
Ni . . . . .	Spur		Spur		
	100,000		100,000		

Aus diesen Legirungen erhielt man bei der Zersetzung derselben durch Wasserdampf je einen metallischen und je einen oxydischen Theil von der nachstehenden Zusammensetzung.

## Metallischer Theil

	aus Legirung von Altenauer Blei.	aus Legirung von Lauten- thaler Blei.
Pb . . . . .	96,3448	95,1404
Zn . . . . .	0,0027	0,0023
Cu . . . . .	0,8279	0,4645
Ag . . . . .	2,4100	3,6500
Bi . . . . .	0,0142	0,0169
Sb . . . . .	0,3914	0,7201
As . . . . .	—	—
Fe . . . . .	0,0054	0,0044
Cd . . . . .	Spur	Spur
Ni . . . . .	0,0036	0,0014
	<hr/> 100,000	<hr/> 100,000

## Oxydischer Theil.

Pb . . . . .	37,845	} 67,685 pCt. Pb	30,065	} 64,295 pCt. Pb
Pb O . . . . .	32,14		36,87	
Zn . . . . .	1,35	} 20,11 pCt. Zn	1,90	} 20,57 pCt. Zn
Zn O . . . . .	23,37		23,24	
Cu . . . . .	1,12		1,24	
Ag . . . . .	1,245		1,855	
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,43		0,44	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,06		0,57	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	Spur		—	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,44		3,82	
Cd . . . . .	Spur		Spur	
Ni . . . . .	Spur		Spur	
	<hr/> 100,000		<hr/> 100,000	

Hieraus ergibt sich:

1. dass der Zinkgehalt der Legirung bei der Zersetzung derselben durch Wasserdampf fast vollständig in den oxydischen Theil übergeht,
2. dass von dem Silbergehalte der Legirung  $\frac{2}{3}$  Gewichtstheile in dem metallischen Theile verbleiben, während  $\frac{1}{3}$  von dem Silbergehalte derselben in den oxydischen Theil übergeht,
3. dass das Silber nicht nur in dem metallischen, sondern auch in dem oxydischen Theile als Metall an Blei gebunden enthalten ist,
4. dass von dem Bleigehalte der Legirung eine bedeutende Menge in den oxydischen Theil übergeht. Die Hälfte dieses Bleigehaltes befindet sich im Zustande des Oxydes, die andere Hälfte in dem des Metalles, und zwar in der Gestalt von kleinen Körnchen, welche den Oxyden mechanisch beigemengt sind.
5. dass das Eisen der Legirung zum grössten Theile durch Wasserdampf zersetzt wird und in den oxydischen Theil übergeht, woselbst es noch durch einen Theil aus den Wandungen des Kessels entnommenen Eisens vermehrt wird,
6. dass von dem Kupfergehalte der Legirung die grössere Menge in den oxydischen Theil übergeht, während Antimon und Wismuth zum Theil in der Blei-Silber-Legirung verbleiben,

7. dass in Folge des Gehaltes des oxydischen Theiles an metallischem Zink, Kupfer und Blei immer ein kleiner Theil der Legirung unzersetzt in dem oxydischen Theile zurückbleibt.

Die technische Ausführung des Zerlegungsprocesses geschieht wie folgt:

Die Legirung wird in Quantitäten von 200 Ctr. in einem gusseisernen Kessel, welcher mit einer den Luftabschluss bewirkenden Haube aus Schmiedeeisen versehen ist, eingeschmolzen. In Folge des Gehaltes an Zink und Oxyden geht das Einschmelzen ziemlich langsam von Statten. Nach acht Stunden befindet sich die Legirung in einem halbgeschmolzenen Zustande und in Rothgluth. Man leitet nun auf den Boden des Kessels Wasserdampf von 2 Atmosphären Spannung, welcher sofort in heftiger Weise auf das Zink einwirkt. Um eine Ansammlung von dem reichlich entbundenen Wasserstoff und Explosionen, wie solche öfters vorgekommen sind, zu vermeiden, leitet man einen Dampfstrahl über das Metallbad, welcher die Gase mit sich reisst und durch ein aufwärts steigendes Rohr, welches zur Sicherheit an mehreren Stellen mit hydraulischen Verschlüssen versehen ist, abführt. Nach vierstündigem Durchleiten von Wasserdampf ist die Oxydation des Zinks beendet. Das Ende des Processes erkennt man daran, dass keine Zinkflammen mehr aus einer dem Metallbade entnommenen Probe aufsteigen.

Durch den Wasserdampf wird eine geringe Menge Flugstaub aus dem Metallbade mit fortgerissen, welche sich an dem hinteren Theile des Gasableitungsrohres absetzt und wieder gewonnen wird.

Dieser Flugstaub hat nach einer im Königlichen Laboratorium zu Clausthal ausgeführten Analyse die nachstehende Zusammensetzung:

Zn O . . . . .	95,60	} Zn = 76,88 pCt.
Zn . . . . .	0,12	
Pb O . . . . .	28,2	} Pb = 2,82 pCt.
Pb . . . . .	0,71	
Ag . . . . .	0,03	
Cu . . . . .	0,17	
As . . . . .	Spur	
Sb . . . . .	0,17	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,34	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,24	
Unlös. Rückstand .	0,42	
	<hr/>	
	100,08	

Hieraus darf man den Rückschluss ziehen, dass der Flugstaub hauptsächlich aus Zinkoxyd besteht, welches in Folge seiner staubförmigen Beschaffenheit von dem Wasserdampf mitgerissen wird, dass die Verflüchtigung von Silber bei dem Zerlegungsprocesse eine höchst unbedeutende ist und dass, da der Flugstaub sämmtlich wiedergewonnen wird, Silberverluste bei der Zerlegung der Legirung durch Wasserdampf nur in höchst unbedeutendem Maasse eintreten können.

#### B. Extraction des Zinks aus dem zinkhaltigen oxydischen Theile unter Gewinnung eines Gemenges von Bleioxyd und silberhaltigem Blei und Herstellung von Zinkoxyd.

Dieser Process ist vom Verfasser auf Grund einer Reihe von Versuchen angegeben und von demselben in grossartigem Maassstabe zur Ausführung gebracht worden. Die wissenschaftliche Begründung desselben dürfte sich am besten aus einer Darlegung des Weges, welcher den Verfasser zum Ziele geführt hat, ergeben.

Der oxydische Theil von der Zersetzung der Legirung ist nach Rösing zusammengesetzt aus:

30,065	pCt.	Pb
36,87	"	Pb O
1,90	"	Zn
23,24	"	Zn O
1,24	"	Cu
1,855	"	Ag
0,44	"	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,57	"	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3,82	"	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<hr/>		
100,000	pCt.	

Hierbei muss bemerkt werden, dass der Zinkoxydgehalt dieses Theiles sehr variabel ist, indem derselbe nach den Untersuchungen des Verfassers zwischen 23 und 50 pCt. vom Gewichte des oxydischen Theiles schwankt und im Durchschnitte einer Reihe von Zinkoxydbestimmungen zu 40 pCt. vom Gewichte des oxydischen Theiles angenommen werden kann. Ferner befindet sich nach den Ermittlungen des Verfassers von dem Kupfergehalte des oxydischen Theiles der dritte Theil bis die Hälfte im Zustande des Oxyduls und Oxydes. Das Silber befindet sich lediglich als Metall im oxydischen Theile, indem es nicht gelingen wollte, auch nur eine Spur desselben durch Ammoniak zu extrahiren. Das Antimon befindet sich als antimonisaures und als antimonigsaures Blei im oxydischen Theile.

Von allen Lösungsmitteln für Zinkoxyd waren Ammoniak und einige Ammoniaksalze die einzigen, welche das Zinkoxyd lösten, ohne den Blei- und Silbergehalt des oxydischen Theiles anzugreifen. Von den Ammoniumsalzen konnten aber nur die Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammonium in Betracht kommen, weil die übrigen Ammoniaksalze auf Eisen und zum Theil auch auf Silber einwirkten und ausserdem keine grosse Lösungsfähigkeit für Zinkoxyd zeigten. Auch musste es im Interesse eines rationellen Verfahrens liegen, das aufgelöste Zinkoxyd auf eine möglichst einfache Weise vom Ammoniak scheiden und beide Stoffe ohne grosse Zwischenoperationen wiedergewinnen zu können.

Die einfachste Art der Scheidung war nur bei Ammoniak und Ammonium - Carbonat möglich, indem beide Körper durch anhaltendes Kochen der ammoniakalischen Zinklösung verflüchtigt und wieder aufgefangen werden konnten, während das Zink im Zustande des Oxydes bezw. des basischen Carbonates zurückblieb.

Nun ist aber die geringe Lösungsfähigkeit des Aetz-Ammoniaks für Zinkoxyd bekannt. Selbst bei Anwendung der concentrirtesten Ammoniaklösung hat man es nicht dahin bringen können, dass 1 Gewichtstheil Ammoniak sich mit mehr als  $\frac{1}{2}$  Gewichtstheil Zinkoxyd gesättigt hätte.

Bei dem Zinkoxyd des in Rede stehenden oxydischen Theiles von der Zersetzung der Legirung stellte sich die Lösungsfähigkeit des Ammoniaks als bei Weitem geringer heraus.

Es wurden im Laboratorium zu Lautenthal wiederholt nach Anleitung des Verfassers Versuche nach dieser Richtung hin ausgeführt.

Man liess Ammoniak-Liquor von verschiedenen Graden der Concentration auf gleiche Mengen des oxydischen Theiles während der nämlichen Zeiträume und bei gleicher Temperatur einwirken. Die ammoniakalischen Lösungen wurden abdestillirt, der Rückstand der Destillation durch Glühen in Zinkoxyd verwandelt und letzteres gewogen. Dem Zinkoxyd war, da Ammoniak auch Kupferoxyd aus dem oxydischen Theile auflöste, immer eine kleine Menge Kupferoxyd beigemengt. Da indess nur geringe Mengen Kupferoxyd in dem oxydischen Theile vorhanden waren, und die Lösungsfähigkeit des Ammoniaks für Kupferoxyd bei gleich langer Einwirkung eine bei Weitem geringere ist als für Zinkoxyd, so konnte diese geringe Beimengung von Kupferoxyd, welche man bei den verschiedenen Lösungsmitteln als constant annehmen durfte, die Resultate nicht beeinträchtigen. Der Ammoniak-

gehalt der verschiedenen Lösungsmittel wurde durch Titriren mit Schwefelsäure und Zurücktitiiren der letzteren mit kohlensaurem Natrium bestimmt.

Es mögen hier die Resultate der letzten, im Laufe dieses Jahres von H. O. Hofmann ausgeführten Versuche, welche im Wesentlichen mit den Resultaten der früheren Versuche übereinstimmen, eine Stelle finden.

Nach 24 stündiger Einwirkung bei 14° C. auf gleiche Mengen des oxydischen Theiles enthielten 100 Gewichtstheile der ammoniakalischen Zinklösung:

		Gewichtstheile	
		Ammoniak	Zinkoxyd
Probe 1	. . . . .	20	1,78
„ 2	. . . . .	15	1,75
„ 3	. . . . .	10	1,51
„ 4	. . . . .	9	1,34
„ 5	. . . . .	8	1,12
„ 6	. . . . .	7	0,91
„ 7	. . . . .	6	0,76
„ 8	. . . . .	5	0,56
„ 9	. . . . .	4	0,45
„ 10	. . . . .	3	0,25

Bei dieser geringen Lösungsfähigkeit des Ammoniak-Liquors für das Zinkoxyd des oxydischen Theiles konnte von der Verwendung desselben zur Extraction des Zinkoxydes keine Rede sein. Man suchte deshalb die Lösungsfähigkeit der verschiedenen Carbonate des Ammoniums für Zinkoxyd in dem oxydischen Theile der Legirung zu constatiren.

1. Ammonium-Sesquicarbonat ( $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ ,  $2(\text{CO}_3\text{H}\text{NH}_4)$ ) in 3,5 Theilen Wasser gelöst, löste nach 24 stündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur 26 pCt. seines Gewichtes, bei einer Temperatur von 30° C. 30 pCt. seines Gewichtes in festem Zustande an Zinkoxyd aus dem oxydischen Theile auf.

Nun besteht das anderthalbfach kohlensaure Ammonium des Handels im Inneren aus einer weissen durchscheinenden Masse und äusserlich aus einer weissen undurchsichtigen, pulverförmigen Substanz. Nach den Untersuchungen von H. Volger (Zeitschrift für analyt. Chemie 1878, S. 453) besteht die durchscheinende Masse aus

Kohlensäure	. . . . .	55,43 pCt.
Ammoniak	. . . . .	32,31 „
Wasser	. . . . .	12,15 „

die undurchsichtige pulverförmige Masse aus

Kohlensäure	. . . . .	55,83 pCt.
Ammoniak	. . . . .	21,48 „
Wasser	. . . . .	22,68 „

Die Zusammensetzung der erstgedachten Masse entspricht der Formel:



die der zweiten Masse der Formel:



Das Gemenge dieser beiden Salze hat je nach den Fortschritten der Verwitterung des Sesqui-Carbonates einen verschiedenen Gehalt an Ammoniak und Kohlensäure.

Das zu den Versuchen des Verfassers benutzte anderthalbfache kohlensaure Ammoniak enthielt im Durchschnitte

30 pCt. Ammoniak,
55 „ Kohlensäure.

Bei einer Temperatur von 30° C. sättigt sich demnach 1 Gewichtstheil im Sesqui-Carbonate enthaltenen Ammoniaks mit 1 Gewichtstheil Zinkoxyd aus dem oxydischen Theile der Legirung.

2. Ammonium-Bicarbonat  $\text{CO}_3\text{H}(\text{NH}_4)$  in sechs Theilen Wasser von 30° C. gelöst, hatte nach 24 stündiger Einwirkung bei 30° C. 12 pCt. seines Gewichtes in festem Zustande an Zinkoxyd aus dem gedachten oxydischen Theile aufgelöst. Nun hat das Bicarbonat einen durchschnittlichen Gehalt von

21,6 pCt. Ammoniak,

55,72 „ Kohlensäure.

Es sättigt sich demnach 1 Gewichtstheil im Bicarbonate enthaltenen Ammoniaks mit 0,55 Gewichtstheilen Zinkoxyd aus dem oxydischen Theile der Legirung.

3. Durch Einwirkenlassen von Ammoniak-Liquor auf Sesqui-Carbonat suchte man Diammonium-Carbonat herzustellen ( $\text{CO}_3[\text{NH}_4]_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).

Man mischte beide Körper in dem Verhältnisse, dass man in 100 Gewichtstheilen Flüssigkeit 9,7 pCt. Ammoniak und 12,6 pCt. Kohlensäure erhielt, wodurch annähernd das Verhältniss des neutralen kohlensauren Ammoniums gegeben war. Nach 24 stündiger Einwirkung dieser Flüssigkeit auf den oxydischen Theil bei 15° C. waren 14,52 pCt. vom Gewichte derselben an Zinkoxyd aufgelöst. Hier-nach sättigt sich bei dem gedachten Verhältnisse der Kohlensäure zum Ammoniak 1 Gewichtstheil Ammoniak mit 1,5 Gewichtstheil Zinkoxyd aus dem oxydischen Theile der Legirung.

Durch diese Versuche war die im Vergleiche zum Aetzammoniak bedeutende Lösungsfähigkeit der Carbonate des Ammoniums constatirt. Ein Theil des Kohlensäuregehaltes geht bei der Lösung an das Zinkoxyd über, so dass man nach der Abdestillation des Ammoniaks ein basisches Zink-Carbonat erhält.

Bei fortgesetzter Benutzung des durch Destillation wiedergewonnenen Ammonium-Carbonats zur Lösung von Zinkoxyd verminderte sich daher der Kohlensäuregehalt und damit die Lösungsfähigkeit desselben für Zinkoxyd.

Es mussten daher noch Versuche gemacht werden, 1) die durch den Uebergang an das Zinkoxyd verloren gegangene Kohlensäure zu ersetzen und dadurch die ursprüngliche Lösungsfähigkeit des Carbonats wieder herzustellen, und 2) gleichzeitig dasjenige Verhältniss zwischen Kohlensäure und Ammoniak zu ermitteln, bei welchem die Lösungsfähigkeit für Zinkoxyd ein Maximum ist.

Zu diesem Zwecke wurden in Ammoniak-Liquor von 6,664 pCt. seines Gewichtes an Ammoniak die verschiedensten Quantitäten Kohlensäure eingeleitet, und der Kohlensäuregehalt jeder Löseflüssigkeit aus dem Gewichtsverluste nach vorgängiger Austreibung der Kohlensäure durch Salzsäure in einem Geissler'schen Apparate bestimmt. Man erhielt so in dem Ammoniak-Liquor Kohlensäure von 2,70 bezw. 3,36, 5,07, 6,62, 6, 7,59, 7,94, 8,61, 10,07, 10,47, 12,63, 12,81 pCt. des Gewichtes der Flüssigkeit. Diese verschiedenen Flüssigkeiten liess man in der Kälte je 24 Stunden lang auf gleiche Mengen des oxydischen Theiles der Legirung einwirken und bestimmte den Zinkgehalt durch Abdestilliren des Ammonium-Carbonats und Ueberführung des verbliebenen basischen Zink-Carbonats in Zinkoxyd durch Glühen.

Diese von H. O. Hofmann ausgeführten Versuche ergaben die nachstehenden Resultate:

In 100 Gewichtstheilen Flüssigkeit waren enthalten:			100 Gewichts- theile der Flüssigkeit lösten auf an Zinkoxyd Gewichtstheile	In 100 Gewichtstheilen Flüssigkeit waren enthalten:			100 Gewichts- theile der Flüssigkeit lösten auf an Zinkoxyd Gewichtstheile
Ammoniak-Gewichtstheile		Kohlensäure- Gewichts- theile		Ammoniak-Gewichtstheile		Kohlensäure- Gewichts- theile	
vor dem Einleiten von Kohlensäure	nach dem Einleiten von Kohlensäure			vor dem Einleiten von Kohlensäure	nach dem Einleiten von Kohlensäure		
6,664	6,49	2,70	3,80	6,664	6,17	7,94	9,85
6,664	6,41	3,36	6,45	6,664	6,13	8,61	9,95
6,664	6,34	5,07	8,65	6,664	6,05	10,07	10,65
6,664	6,25	6,62	9,95	6,664	6,03	10,47	9,95
6,664	6,28	6,00	9,75	6,664	5,91	12,63	7,95
6,664	6,19	7,59	10,05	6,664	5,90	12,81	7,35

Bei der vorletzten Probe fing die Ausscheidung von Ammonium-Bicarbonat an, und setzte sich während des weiteren Einleitens von Kohlensäure fort, so dass ein über die letzte Probe hinausgehender Gehalt von Kohlensäure trotz lange fortgesetzter Einleitung nicht erzielt werden konnte.

Aus diesen Versuchen ergibt sich:

1. dass durch Einleiten von Kohlensäure in Ammoniak-Liquor die Lösungsfähigkeit desselben für Zinkoxyd bedeutend erhöht wird,

2. dass das Maximum der Lösungsfähigkeit einer derartigen Flüssigkeit an ein bestimmtes Mengenverhältniss des Ammoniaks zur Kohlensäure gebunden ist. Dieses Maximum der Lösungsfähigkeit liegt zwischen den Gewichtsverhältnissen 6 Theile Ammoniak zu 6 Theilen Kohlensäure und 6 Theile Ammoniak zu 10 Theilen Kohlensäure. In diesen Fällen sättigt sich ein Theil Ammoniak mit 1,5 Gewichtstheilen Zinkoxyd. Sowohl unterhalb dieser Grenzen, wie über dieselben hinaus nimmt die Lösungsfähigkeit langsam ab. Verschwindet die Kohlensäure gänzlich im Ammoniak, so nimmt damit auch, wie wir oben gesehen haben, die Lösungsfähigkeit der Flüssigkeit um das Zehnfache gegen das eben dargelegte Maximum ab. Geht der Kohlensäuregehalt über die angeführten Grenzen hinaus, so tritt eine Bildung von Ammonium-Bicarbonat ein, welches sich in Krystallen niederschlägt und dadurch der Lösung Ammoniak entzieht. Das feste Bicarbonat löst, wie oben angeführt ist, nur 0,55 Theile seines Gewichtes an Zinkoxyd auf. Das Ammonium-Sesquicarbonat, welches sich vor und während der Ausscheidung des Bicarbonats bildet, löst 100 pCt. seines Gewichtes an Zinkoxyd auf.

Mit zunehmender Concentration und Temperatur, soweit sich bei der letzteren Ammoniak und Kohlensäure nicht verflüchtigen, nimmt die Lösungsfähigkeit des Ammonium-Carbonats für Zinkoxyd zu, erreicht aber sehr schnell ihr Maximum einerseits durch Verdunsten von Ammoniak, andererseits durch Ausscheidung fester Salze. Am geeignetsten erwiesen sich Lösungen von 7 pCt. Ammoniak und eine Temperatur von 30° C.

Mit der Verdünnung durch Wasser nimmt die Lösungsfähigkeit ab. Verdünnt man ein Volumen zinkoxydhaltiger Ammonium-Carbonatlösung mit dem 20fachen Volumen Wasser, so fällt ein Theil Zink-Carbonat aus und vermehrt sich mit zunehmender Verdünnung.

Der Zustand in welchem sich das Zinkoxyd in der Lösung von Ammonium-Carbonat befindet, ist der des Zinkoxyd-Ammonium-Carbonats, gelöst in Ammonium-Carbonat bezw. Ammoniak. Diese Verbindung kann man beim Verdunsten der Lösung an der Luft in weissen, durchscheinenden Blättchen erhalten.

Es wurden auch Versuche angestellt, die Löseflüssigkeiten anstatt 24 Stunden 36 Stunden lang auf den oxydischen Theil der Legirung einwirken zu lassen. Man constatirte indess nur eine unbedeutende Zunahme der Lösungsfähigkeit.

Durch die vorstehenden Versuche ist der Beweis geführt, dass das Zinkoxyd aus dem oxydischen Theile der durch Wasserdampf zersetzten Blei-Zink-Silber-Legirung sich mit Leichtigkeit durch ein Gemenge von anderthalbfach kohlensaurem Ammonium mit Ammoniak-Liquor unter Beobachtung des oben angegebenen Maximalverhältnisses der Lösungsfähigkeit extrahiren lässt, und dass die an das Zinkoxyd übergegangene Kohlensäure sich durch Einleiten frischer Kohlensäure in die durch Abdestilliren vom Zink-Carbonat regenerirte Ammoniaklösung ersetzen lässt.

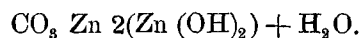
Die zweite zu beantwortende Frage war das Verhalten einer zinkhaltigen Ammonium-Carbonatlösung bei der Destillation. Auch hierüber gab eine Reihe von Versuchen Aufschluss.

Erhitzt man eine derartige Lösung in einer Retorte, so tritt schon zwischen 50 und 60° C. eine Zersetzung derselben ein. Es entweichen Kohlensäure und Ammoniak und setzen sich an dem Halse der Retorte als Ammonium-Carbonat an. Mit zunehmender Temperatur zersetzen sich diese Nadeln wieder und sublimiren sich an entfernter liegenden kälteren Theilen. Hier werden sie von dem nachfolgenden Wasserdampf wieder zersetzt und schliesslich in der Vorlage mit dem condensirten Wasser, in welchem sie sich auflösen, aufgefangen.

Bei eintretender Kochhitze zersetzt sich auch das Zink-Ammoniumcarbonat. Die Flüssigkeit

24 Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink und die neuesten Fortschritte dieser Entsilberungsmethode u. s. w.

fängt an, sich langsam zu trüben, und bei längerem Kochen fällt ein weisses Pulver zu Boden, dessen Menge sich mit der Verflüchtigung des Ammoniaks vermehrt. Schon vor der Verflüchtigung der letzten Theile Ammoniak bzw. Kohlensäure ist der ganze Zinkgehalt der Lösung in Gestalt eines schneeweissen, körnigen Pulvers ausgefallen. Dieses Pulver hat bei hinreichendem Kohlensäuregehalte der Lösung die Zusammensetzung

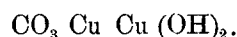


Da indess der Ammoniak- und der Kohlensäuregehalt der Lösung vielfach variiren, so muss man dasselbe als ein Zink-Carbonat von wechselnder Zusammensetzung ansprechen. Mit abnehmendem Kohlensäuregehalte erhält man bei der Destillation ein Gemenge von basischem Zink-Carbonat mit Zinkhydroxyd, beim Verschwinden des Kohlensäuregehaltes erhält man nur das letztere.

Nun enthält der oxydische Theil von der Zersetzung der Legirung auch Oxyde des Kupfers, welche sich ebenfalls in Ammonium-Carbonat auflösen. Auch über das Verhalten des Kupferoxydes bei der Lösung und Destillation wurde eine Reihe von Versuchen angestellt.

Während Ammoniak und besonders Ammoniumsulfat nur eine unbedeutende Lösungsfähigkeit für Kupferoxyd zeigten, löste das Ammonium-Sesquicarbonat nach 24stündiger Einwirkung 15 pCt. seines Gewichtes in festem Zustande an Kupferoxyd auf, so dass 1 Gewichtstheil des im Sesquicarbonat enthaltenen Ammoniaks  $\frac{1}{2}$  Gewichtstheil Kupferoxyd auflöst, also die Hälfte des Gewichtes des Zinkoxydes.

Destillirt man eine solche Lösung von Kupferoxyd in Ammoniumcarbonat ab, so fällt ein basisches Kupfer-Carbonat in der Gestalt eines hellgrünen Pulvers aus. Dasselbe hat die Zusammensetzung:



Bei Anwendung directer Feuerung zum Erhitzen, oder beim Vorhandensein eines Gasdrucks über der abzudestillirenden Flüssigkeit zersetzt es sich sehr bald und geht in schwarzbraunes Kupferoxyd über. Erhitzt man dagegen die Flüssigkeit durch Wasserdampf und sorgt dafür, dass die durch die Destillation entbundenen Gase in einen weiten Raum abgeführt werden, so dass eine Vermehrung des Drucks über der Flüssigkeit ausgeschlossen bleibt, so bleibt es auch nach Abdestillation der letzten Theile Ammoniak unzersetzt. Da dieser letztere Fall beim Abdestilliren der Zinklösung in Glasretorten nicht vorliegt, so erhält man das Kupfer der Lösung in dem Zustande des Oxydes.

Nach dem Vorgetragenen erhält man bei der Destillation der Lösung von Zinkoxyd und Kupferoxyd in Ammonium-Carbonat ein Gemenge von basischem Zink-Carbonat mit einem geringen Theile Kupferoxyd.

Was nun das Verhalten der bei der Destillation entweichenden Gase anbetrifft, so entweichen zuerst grössere Mengen Kohlensäure und dann erst das Ammoniak. Werden die Gase bis zu einer unter 55° C. liegenden Temperatur abgekühlt, so vereinigen sie sich wieder zu einem weissen Pulver von Ammonium-Carbonat, welches durch den bei der Destillation der Flüssigkeit entweichenden Wasserdampf zersetzt und bei der Condensation desselben zu Wasser wieder aufgelöst wird.

Hierdurch ist man in der Lage, das Ammonium-Carbonat durch Auffangen der bei der Destillation desselben entweichenden Gase in einer abgekühlten Vorlage regeneriren zu können. Das Ammonium-Carbonat hat so viel Kohlensäure verloren, als an das Zink zur Bildung von basischem Zink-Carbonat übergegangen ist. Diese Kohlensäure lässt sich, wie schon erwähnt, durch Einleiten von Kohlensäuregas in die regenerirte Lösung ersetzen.

Die hierauf bezüglichen Versuche wurden zuerst im Laboratorium zu Lautenthal in Glasgefässen, darauf mit Gewichtsmengen von 5 Ctr. festen Ammonium-Carbonats, welches in 4 Theilen Wasser gelöst war, in Bleigefässen angestellt. Die Destillation erfolgte in Bleigefässen, welche in ein Oelbad eingesetzt waren, bei 110° C. Temperatur des Oels, später in Gefässen aus Schmiedeeisen.

Da man für den Grossbetrieb Gefässe aus Glas und Blei nicht anwenden konnte, auch directe Feuerung der Destillirgefässe wegen des Ansetzens von basischem Zink-Carbonat auf die vom

Bib. d. TU.  
Braunschweig



Feuer berührten Flächen ausgeschlossen wünschte, so wurden Versuche der Destillation mit Wasserdampf angestellt.

Leitet man in ammoniakalische Zinklösung gespannten Wasserdampf, so condensirt sich derselbe unter Abgabe seiner latenten und sensibelen Wärme so lange, bis der Siedepunkt der Flüssigkeit erreicht ist, darauf streicht er durch dieselbe hindurch und reisst die durch die hohe Temperatur aus dem Ammonium-Carbonat entbundenen Gase mit sich fort, während das Zink als basisches Carbonat ausfällt. Die Abdestillation des Ammoniaks und der Kohlensäure ist je nach der Spannung des Dampfes drei bis fünf mal so schnell beendet als bei Anwendung directer Feuerung. Die Wirksamkeit des Dampfes nimmt mit der Höhe der Spannung zu. Für den Grossbetrieb wurde deshalb Dampf von 5 Atmosphären Spannung angewendet.

Setzt man die bei der Destillation der ammoniakalischen Zinklösung entweichenden Gase und Dämpfe einer Temperatur von 60 bis 70° C. aus, so condensirt sich der Wasserdampf, während Ammoniak und Kohlensäure noch dissociirt bleiben.

Hierdurch hat man ein Mittel in der Hand, bei der Destillation mit Wasserdampf als Destillat eine ammoniakalische Lösung von beliebiger Concentration, ja sogar festes kohlen saures Ammonium zu erhalten. Der Verfasser wünschte eine ammoniakalische Lösung von der nämlichen Concentration, wie sie vor der Destillation war, wiederzugewinnen, und hat dieses Ziel durch Anwendung des gedachten Principes der sog. „warmen Condensation“ vollständig erreicht. Die hierbei angewandten Gefässe bestanden aus Schmiedeeisen.

Nach dem Vorgetragenen ist man in der Lage, in einer ammoniakalischen Zinklösung das Ammonium-Carbonat und das Zink durch Destillation in grossem Maassstabe von einander scheiden und beide Körper gewinnen zu können.

Durch die Beimengung geringer Mengen Kupferoxyd erhält das durch Glühen des Zink-Carbonates hergestellte Zinkweiss eine graue Farbe, wodurch der Werth desselben beeinträchtigt wird. Es muss daher, um weisses Zinkoxyd erhalten zu können, vor der Destillation der ammoniakalischen Zinklösung eine Ausscheidung des Kupfers aus derselben vorgenommen werden. Diese Entfernung des Kupfers beruht darauf, dass dasselbe aus ammoniakalischen Lösungen durch Zink ausgefällt wird und dass an seiner Stelle eine äquivalente Menge Zink in Lösung geht. Diese Ausfällung geht sehr rasch vor sich. Ist die Lösung nicht vollständig mit Zink gesättigt, so wird von dem metallischen Zink unter Entwicklung von Wasserstoff langsam ein Theil aufgelöst. Um diesen letzteren Uebelstand beim Grossbetriebe zu vermeiden, setzt man stets vor der Fällung eine gewisse Menge basisches Zink-Carbonat zu, welches vor dem metallischen Zink aufgelöst wird.

Die Entkupferung der Flüssigkeit ist bewirkt, sobald dieselbe ihre blaue Farbe verloren hat und Schwefelammonium einen schneeweissen Niederschlag von reinem Schwefelzink anzeigt. Beim Vorhandensein der geringsten Mengen Kupfer hat dieser Niederschlag einen Stich in das Bräunliche.

Die Umwandlung des bei der Destillation erhaltenen basischen Zink-Carbonates in Zinkoxyd geschieht durch Glühen desselben bis zu einer bestimmten Temperatur, wodurch Wasser und Kohlensäure ausgetrieben werden und reines Zinkoxyd zurückbleibt.

Nun hat alles geglühte Zinkoxyd einen Stich in das Gelbliche, Grünliche oder Graue. Diese Abweichung von der rein weissen Farbe tritt um so deutlicher hervor, je stärker das Zinkoxyd geglüht wird. Selbst das durch Verbrennen von metallischem Zink hergestellte Zinkoxyd, welches eine rein weisse Farbe hat, wird gelblich grau, sobald man es glüht. Um daher das basische Zink-Carbonat in Zinkoxyd von möglichst weisser Farbe zu verwandeln, wird dasselbe bei nicht zu hoher Temperatur geglüht.

Nach dem Vorgetragenen beruht die Extraction des Zinks aus dem oxydischen Theile der durch Wasserdampf zersetzten Blei-Zink-Silber-Legirung unter Gewinnung eines Gemenges von Bleioxyd und Blei und der Herstellung von Zinkweiss auf der Eigenschaft des in dem oxydischen Theile enthaltenen Zinkoxyds, sich mit Leichtigkeit in Ammonium-Carbonat von einem bestimmten

Kohlensäuregehalt zu lösen, auf der Eigenschaft der zinkhaltigen Ammonium-Carbonatlösung, sich durch Destillation in basisches Zink-Carbonat und in Ammonium-Carbonat zerlegen zu lassen, und auf der Eigenschaft des basischen Zink-Carbonates, bei Glühhitze in Zinkoxyd überzugehen.

Dieser Extractionsprocess ist dadurch für die Technik von grossem Vortheile, dass

1. das Zink, welches man abscheiden will, in der Gestalt eines im Handel verwerthbaren Productes von dem Preise des Zinks wiedergewonnen wird;
2. das Lösungsmittel für Zink, Ammonium-Carbonat, nicht verloren geht, sondern regenerirt wird, so dass man mit der nämlichen Menge Ammonium-Carbonat, wenn man nur die an das Zink übergegangene Kohlensäure ersetzt, unbegrenzte Mengen von Zink extrahiren kann;
3. das Blei und Silber in dem zu extrahirenden oxydischen Theile in keiner Weise verändert werden, so dass Metallverluste bei dem Extractionsprocesse nicht eintreten können.

Was nun die technische Ausführung des Extractionsprocesses anbelangt, so trennt sich dieselbe in sechs Theile:

1. Lösung des Zinks aus dem oxydischen Theile;
2. Trennung der Zinklösung von den ausgelaugten Oxyden und Befreiung der letzteren von anhaftendem Ammoniak;
3. Ausfällen des Kupfers aus der ammoniakalischen Zinklösung;
4. Destillation der ammoniakalischen Zinklösung unter Gewinnung von basischem Zink-Carbonat und Ammonium-Carbonat;
5. Ersatz der an das Zinkoxyd übergegangenen Kohlensäure in der Ammonium-Carbonatlösung;
6. Glühen des basischen Zink-Carbonates.

Die fünf ersten Theile des Processes greifen derartig in einander, dass dieselben einen continuirlichen Betrieb gestatten. Diese Continuität des Betriebes ist ermöglicht durch die eigenartige Aufstellung der Apparate und durch die Anwendung von gespanntem Wasserdampf bei der Destillation. Man ist in Folge dessen in der Lage, die in den Condensatoren aufgefangene Ammonium-Carbonatlösung sofort wieder zur Extraction verwenden zu können, wodurch man in Folge der höheren Temperatur der Löseflüssigkeit die Lösungsfähigkeit derselben auf ein Maximum bringt.

#### a) Die Lösung des Zinks aus dem oxydischen Theile.

Die Löseapparate sind cylindrische, aus Schmiedeeisen angefertigte liegende Kessel mit den erforderlichen Vorrichtungen zum Eintragen und Herausnehmen der Oxyde, zum Ein- und Ausfliessenlassen der Ammoniakflüssigkeit, zum Zuführen und Abführen von Luft bei der Entleerung bezw. Füllung der Apparate mit Flüssigkeit, sowie zum Zuführen von Wasser. Ausserdem besitzen dieselben noch Oeffnungen zum event. Einleiten von Kohlensäure, sowie zum Probenehmen.

Eine der ersten Bedingungen zum Gelingen des Processes ist die ununterbrochene Bewegung der Oxyde während der Lösung, weil andernfalls die Lösung nicht nur sehr langsam vor sich geht, sondern auch bei ruhigem Stehenlassen ein Zusammenbacken der Oxyde eintritt, wodurch die Entzinkung derselben zum Theil unmöglich gemacht wird.

Aus diesem Grunde sind die Lösegefässe mit Rührwerken versehen, welche durch Maschinenkraft getrieben werden und die Oxyde während der Lösung in stetiger Bewegung erhalten.

Das Lösegefäss muss zur Verhütung von Ammoniakverlusten während des Betriebes vollständig geschlossen sein. Die sämmtlichen Zu- und Ablassvorrichtungen für feste Körper, Flüssigkeiten und Gase sind daher derartig construirt und gedichtet, dass sie Ammoniakverluste nicht zulassen. Da die geringsten Ammoniakverluste durch den Geruch wahrnehmbar sind, so darf an den Lösegefässen keinerlei Ammoniakgeruch wahrgenommen werden können, was in der That auch der Fall ist.

Die Grösse der Gefässe ist derartig, dass sie 20 bis 25 Ctr. Oxyde und die zur Lösung von 40 pCt. Zinkoxyd aus denselben erforderliche Ammonium-Carbonatlösung bequem zu fassen vermögen.

Zur Einleitung des Löseprocesses lässt man die erforderliche Menge heisser Ammonium-Carbonatlösung aus dem Condensator, in welchem dieselbe durch Destillation regenerirt worden ist, in das Lösegefäss fliessen, setzt das Rührwerk in Bewegung und trägt dann allmählig Oxyde in dem Gewichte von 20 bis 25 Ctr. ein.

In Folge der hohen Temperatur der Löseflüssigkeit und der steten durch das Rührwerk hervorgebrachten Bewegung der Oxyde und der Flüssigkeit löst sich das Zinkoxyd ziemlich schnell auf. Spätestens nach 12 Stunden sind die Oxyde von ihrem Zinkgehalt befreit.

Das Kennzeichen für die Entfernung des Zinkoxydes aus den Oxyden bildet die Schmelzprobe. Wenn der oxydische Theil viel Zinkoxyd enthält, so schmilzt er nicht ein, sondern bildet eine zusammengesinterte Masse ohne Bleikorn. Mit der Abnahme des Gehaltes an Zinkoxyd tritt die Bildung eines Bleikornes in der Schmelzhitze ein, über denselben befinden sich indess zusammengesinterte Massen von Zinkoxyd und Bleioxyd. Erst mit dem Verschwinden des Zinkoxydes schmilzt der oxydische Theil flüssig ein und besteht aus einem Bleikorn mit einer darüber befindlichen Schicht geschmolzener Glätte und bei Antimongehalt von antimonsaurem Blei. Das Eintreten dieses letzteren Falles ist das charakteristische Zeichen für die Beendigung des Löseprocesses.

Die Farbe der Flüssigkeit ist in Folge des aufgenommenen Kupfers blau. Indess halten die entzinkten Rückstände noch immer Kupfer zurück. Durch eine Reihe von dem Verfasser angestellter Versuche ist der Beweis geführt worden, dass Kupferoxyd sich zwar in Ammonium-Carbonat in bedeutendem Maasse löst, dass hierzu aber die zehnfache Zeit erforderlich ist, wie zur Lösung einer äquivalenten Menge Zinkoxyd. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, mit der Gesamtmenge des Zinks auch die Gesamtmenge des in den Oxyden enthaltenen Kupfers in Lösung zu bringen.

Die Farbe der Rückstände ist vor der Entzinkung grünlich grau, nach der Entzinkung gelblich grau und viel heller wie vor der Entzinkung. Da Ammonium-Carbonat an Bleioxyd sehr langsam einen Theil Kohlensäure abgibt, so halten auch die entzinkten Rückstände einen gewissen Theil Kohlensäure zurück, der indess bei der kurzen Zeit der Einwirkung des Ammonium-Carbonates auf den oxydischen Theil nur sehr gering ist.

Nach der Lösung des Zinks aus den Oxyden muss die zur Lösung angewandte Flüssigkeit von dem festen, aus Bleioxyd und Blei bestehenden Rückstände getrennt werden.

#### **b) Trennung der Zinklösung von den ausgelaugten Oxyden und Befreiung der letzteren von anhaftendem Ammonium-Carbonat.**

Für den Uneingeweihten bietet dieser Theil des Processes die grössten Schwierigkeiten, denn wie will man ein aus schweren Bleikörnern und aus äusserst fein in der Flüssigkeit suspendirtem schlammigem Bleioxyd bestehendes Gemenge von der Ammoniakflüssigkeit scheiden, ohne einerseits Ammoniakverluste durch Verdunstung und andererseits eine zu grosse Verdünnung der Löseflüssigkeit durch wiederholtes Auswaschen der festen Massen mit Wasser zu erleiden. Dabei hat das Ammoniak die Eigenschaft, so fest am Bleioxyd anzuhaften, dass die Entfernung der letzten Antheile desselben vom Bleioxyd durch Auswaschen nicht zu erreichen ist.

Und doch wird die Trennung des Festen vom Flüssigen in der vollkommensten Weise ohne den geringsten Ammoniakverlust erreicht. Das Wesen des Processes besteht in einer Filtration mit nachfolgendem Auswaschen unter Druck und unter Luftabschluss, sowie in der schliesslichen Behandlung der ausgewaschenen Oxyde mit Dampf von einem bestimmten Temperaturgrad.

Die hierbei zur Anwendung kommenden Apparate sind Monte-jus, Filterpressen und Ausdampfer eigenthümlicher Construction. Besonders zu erwähnen ist hierbei, dass die Filterpressen, abweichend von den Pressen gewöhnlicher Construction, derartig eingerichtet und gedichtet sind, dass Ammoniakverluste bei Benutzung derselben ausgeschlossen bleiben.

Nach erfolgter Lösung besteht der feste Rückstand, wie erwähnt, aus in der Flüssigkeit

suspendirtem Bleioxyd und aus Bleikörnern. Setzt man das Rührwerk ausser Betrieb, so lagern sich die Bleikörner und ein Theil des Bleioxydes auf dem Boden des Lösegefässes ab, ein anderer Theil des Bleioxydes bleibt als Schlamm in der Flüssigkeit suspendirt. Man lässt nun den flüssigen Theil des Lösegefässes mit dem Bleioxyd in ein Monte-jus treten und drückt ihn mit Hülfe von Wasserdampf durch eine Filterpresse. Die festen Körper (Bleioxyd) werden auf dem Filtertuch der Presse zurückgehalten, während die klare Flüssigkeit abfließt.

Die Presse ist nun so eingerichtet, dass die abfließende Flüssigkeit sowohl in die Fällgefässe, als auch in die Condensatoren der Destillirgefässe gedrückt werden kann.

Den flüssigen Inhalt des Lösegefässes drückt man durch die Presse in das Fällgefäss, wo er als klare durch den Kupfergehalt blau gefärbte Flüssigkeit ankommt.

Ist die Flüssigkeit aus dem Lösegefässe entfernt, so ist der Boden desselben mit Bleikörnern und einem Theile zurückgebliebenen Bleioxydes angefüllt. Man lässt jetzt einen Theil Wasser Zutreten und setzt das Rührwerk für kurze Zeit in Betrieb. Das Wasser nimmt das Ammonium-Carbonat des Rückstandes in sich auf und vereinigt sich mit dem zurückgebliebenen Bleioxyd zu einer schlammigen Masse. Die letztere nimmt ihren Weg ebenfalls durch die Filterpresse, in welcher sie in zurückbleibendes Bleioxyd und in eine klare, blau gefärbte Flüssigkeit geschieden wird. Die letztere geht ebenfalls in das Fällgefäss.

Man wiederholt nun die Auswaschung der im Lösegefäss zurückgebliebenen Masse noch mehrere Male in der gedachten Weise und drückt die Flüssigkeit, welche stets einen Theil Bleioxyd enthält, eben so oft durch die Filterpresse. Auf diese Weise wird durch die Waschwasser nicht nur die im Lösegefässe zurückgebliebene Masse, sondern auch das in der Filterpresse zurückgehaltene Bleioxyd von seinem Ammoniakgehalte befreit.

Während man nun das erste Waschwasser noch mit der in das Fällgefäss übergegangenen ammoniakalischen Zinklösung vereinigt, drückt man die folgenden Waschwasser als Vorschlagwasser in die Condensatoren und fängt in denselben das durch Abdestilliren vom Zink-Carbonat zu regenerirende Ammonium-Carbonat auf.

Am Ende der Auswaschung, welche nur wenige Stunden in Anspruch nimmt, hat man im Lösegefässe Bleikörner mit nur wenig Bleioxyd gemengt, in der Filterpresse dagegen Bleioxyd mit äusserst feinen Bleitheilchen.

Um die letzten Spuren von Ammoniak aus dieser Masse zu entfernen, wird sie in Ausdampfapparaten eigenthümlicher Construction mit directem Wasserdampf von hoher Spannung behandelt. Der Wasserdampf nimmt die letzten Spuren Ammoniak mit sich und geht aus dem Ausdampfapparat direct in das Destillirgefäss, aus welchem das Ammoniak in den Condensator geht, während der Wasserdampf als Wasser im Destillirgefässe zurückbleibt.

Die Entfernung des Ammoniaks aus den Oxyden in der gedachten Weise nimmt nur 5 bis 6 Stunden in Anspruch. Durch diese Behandlung werden die Oxyde auch vollständig von ihrem Wassergehalt befreit und sind daher nach der Entfernung des Ammoniaks aus denselben vollständig trocken. Das ammoniak- und zinkfreie, getrocknete Gemenge von Blei und Bleioxyd wird, wie bereits im theoretischen Theile erwähnt, direct auf Silber und Glätte verarbeitet. Dasselbe stellt ein variables Gemenge von Bleioxyd und Blei mit einem Gehalte von  $2\frac{1}{4}$  bis  $2\frac{3}{4}$  pCt. Silber dar. Ausserdem enthält dasselbe geringe Mengen von Antimon und Eisen, welche bei der Extraction ebenfalls intact bleiben. Manchmal enthält dasselbe auch metallisches Zink und Kupfer, welche Metalle einer Kupfer-Zink-Blei-Legirung entstammen, die durch Wasserdampf nicht vollständig zersetzt worden ist.

Nachdem auf die vorbeschriebene Weise der Hauptzweck des Processes, die Entfernung des Zinks aus dem oxydischen Theile der Legirung ohne Ammoniak- und Metallverluste, sowie ohne grosse Kosten erreicht ist, handelt es sich darum, aus der Flüssigkeit, welche die Lösung des Zinks bewirkt hat, das Zink abzuscheiden und das in derselben enthaltene Ammonium-Carbonat ohne Verluste wieder zu gewinnen. Da die Flüssigkeit nun ausser Zink auch einen Theil Kupfer aus den Oxyden gelöst hat,

so ist es nothwendig, das letztere vor der Scheidung des Ammoniaks vom Zink zu entfernen, weil dasselbe andernfalls die durch Destillation der ammoniakalischen Zinklösung herzustellende Zinkverbindung verunreinigen und dadurch deren Werth beeinträchtigen würde.

Die von dem oxydischen Theile geschiedene Flüssigkeit wird daher in besonderen Gefäßen einer Behandlung mit Zink unterworfen.

#### c) Ausfällen des Kupfers aus der ammoniakalischen Zinklösung.

Aus concentrirten (ammoniakreichen) Lösungen von Ammonium-Carbonat wird das Kupfer durch Zink bei Weitem rascher ausgefällt als aus verdünnten Lösungen. Man verdünnt daher die von den Oxyden getrennte Lösung nicht unnöthig durch Waschwasser, sondern schlägt die letzteren, wie schon angegeben, in den Condensatoren vor.

Das Fällgefäß ist ein aus Schmiedeeisen hergestellter liegender Cylinder mit den erforderlichen Oeffnungen zum Eintritt und Austritt der Flüssigkeit, zum Einbringen des als Präcipitationsmittel für das Kupfer dienenden Zinks, zum Herausnehmen des niedergeschlagenen Kupfers und endlich zur Zuführung und Abführung von Luft bezw. Wasserstoff. Da die Ausfällung bedeutend schneller von Statten geht, wenn die Flüssigkeit bewegt wird, so ist auch das Fällgefäß mit einem Rührwerke versehen, dessen Flügel die Flüssigkeit gegen das Zink schleudert und so das auf dem Zink niedergeschlagene Kupfer beständig abwäscht.

Das durch die Fällung niedergeschlagene Kupfer setzt sich so fest auf dem Boden des Fällgefäßes ab, dass die entkupferte Flüssigkeit ohne vorgängige Filtration von demselben getrennt werden kann.

Das Zink ist in Form von Platten (Granalien haben sich nicht bewährt) derartig in dem Fällgefäße angebracht, dass einerseits der zu entkupfernden Flüssigkeit ein Maximum des Contactes mit dem Zink geboten ist, andererseits das präcipitirte Kupfer vollständig von dem Zink getrennt wird und für sich aus dem Fällgefäße herausgenommen werden kann.

Während des Betriebes ist das Gefäß derartig geschlossen, dass Ammoniakverluste nicht eintreten können. Bei dem Fällprocesse entwickelt sich in nicht unbeträchtlicher Menge Wasserstoff. Derselbe muss von Zeit zu Zeit durch Entlüftungsröhre entfernt werden. Auch darf während des Betriebes (beim Probenehmen) beim Oeffnen des Fällgefäßes kein brennender Gegenstand den Oeffnungen genähert werden, weil andernfalls eine Explosion des durch Vermengen des Wasserstoffgases mit Luft gebildeten Knallgases eintreten würde.

Der Fällprocess ist in 6 Stunden beendet. Das Ende desselben wird durch den weissen Niederschlag erkannt, welchen Schwefel-Ammonium in kupferfreien Zinklösungen hervorbringt.

Die Entfernung des Kupfers aus dem Fällgefäße geschieht in der Regel alle vier Wochen. Das Kupfer wird ausgewaschen und dann zur Entfernung der letzten Antheile von Ammoniak mit Wasserdampf behandelt. Das Waschwasser, welches kupferhaltig ist, wird von Neuem in das Fällgefäß gebracht; der mit den letzten Antheilen von Ammoniak entweichende Wasserdampf wird in das Destillirgefäß während der Destillation, und zwar in die Flüssigkeit eingeleitet, wodurch das Ammoniak vollständig wiedergewonnen wird.

Die entkupferte ammoniakalische Zinklösung lässt man in das Destillirgefäß abfließen, in welchem die Scheidung des Ammonium-Carbonates von dem aufgelösten Zink vorgenommen wird.

#### d) Destillation der ammoniakalischen Zinklösung unter Gewinnung von basischem Zink-Carbonat und von Ammonium-Carbonat.

Die wesentlichen Apparate bei dem Destillirprocesse sind das Destillirgefäß, der Dephlegmator, die Condensatoren nebst Woulfschen Flaschen und ein Dampfkessel zur Erzeugung des für die Destillation nothwendigen Wasserdampfes.

Das Destillirgefäß besteht ebenso wie die übrigen Apparate, welche bei der Destillation zur Anwendung kommen, aus Schmiedeeisen. Dasselbe hat die Gestalt eines aufrecht stehenden, nach

unten conisch zulaufenden Cylinders und eine solche Grösse, dass es die ammoniakalische Zinklösung von dem Volumen des Fällgefässes nebst der Gesamtmenge des bei der Destillation aus dem angewendeten Wasserdampf zu condensirenden und in das Destillirgefäss zurückzuführenden Wassers bequem aufnehmen kann.

Dasselbe hat die erforderlichen Vorrichtungen zum Einlassen der ammoniakalischen Zinklösung, zum Einführen von Wasserdampf, zum Austretenlassen der durch die Destillation entbundenen Gase, zur Entfernung der nach der Destillation verbliebenen Flüssigkeit und des festen basischen Zink-Carbonates, zum Einlassen und Abführen von Luft, zum Durchrühren der während der Destillation niedergeschlagenen Massen, zur Beurtheilung des Standes der Flüssigkeit, zum Probenehmen und zur Beurtheilung der in dem Gefässe herrschenden Dampfspannung. Ausserdem ist das Destillirgefäss mit einem Sicherheitsventil versehen.

Das Rohr, welches die Gase (Kohlensäure, Ammoniak und Wasserdampf) abführt, mündet in den ebenfalls aus Schmiedeeisen hergestellten Dephlegmator, in welchem die Scheidung des Ammoniaks und der Kohlensäure vom Wasserdampf stattfindet. Der Dephlegmator ist ein liegender Cylinder und befindet sich in einem mit Wasser gefüllten Kasten, in welchem durch Zu- und Abfliessenlassen von Wasser eine bestimmte Temperatur (55 bis 70° C.) erhalten werden kann. Der Dephlegmator steht durch ein Rohr mit dem ersten Condensator in Verbindung. Dasselbe führt die im Dephlegmator nicht condensirten Gase (Kohlensäure, Ammoniak und einen Theil Wasserdampf) in den ersten Condensator.

Die Condensatoren sind aus Schmiedeeisen angefertigt und mit einander so verbunden, dass die Gase, welche in dem einen Condensator nicht zur Condensation kommen, in den anderen Condensator eintreten können. Sie besitzen Vorrichtungen zum Einführen und Abführen der durch die Destillation entbundenen Gase, zum Einführen von Vorschlagwasser, zum Entleeren der condensirten Ammoniakflüssigkeit, zum Zulassen und Ablassen von Luft, zum Einleiten von Kohlensäure, zum Reinigen, zur Erkennung der in ihnen herrschenden Gasspannung und zur Beurtheilung des Flüssigkeitsstandes. Endlich ist jeder Condensator mit einer Vorrichtung zum Abkühlen bzw. Condensiren der Gase versehen. Dieselbe bildet eine in dem Condensator angebrachte Schlange, in welcher kaltes Wasser circulirt. Das Kühlwasser wird durch eine Dampfmaschine in einen über dem Condensator befindlichen Kasten gedrückt und von hier aus nach Bedarf in die Kühlschlangen geleitet. Den Wasserdampf für die zum Betriebe der Pumpe erforderliche Maschine liefert der nämliche Kessel, welcher den zur Destillation erforderlichen Dampf abgibt.

Der zweite Condensator ist mit einem System (3) von Woulf'schen Flaschen verbunden, in welchen die letzten Anthelle von aus dem Condensator entweichendem Ammoniak aufgefangen werden. Sollten noch Spuren von Ammoniak aus der letzten Woulf'schen Flasche entweichen, so werden dieselben in einem mit Schwefelsäure gefüllten Bleigefässe aufgefangen, welches mit der letzten Woulf'schen Flasche derartig in Verbindung steht, dass die aus derselben entweichenden Gase durch die Schwefelsäure durchgedrückt werden.

Die Destillation geschieht mit Wasserdampf von 5 Atmosphären Spannung. Der letztere wird durch ein Rohr bis auf den Boden des nach unten conisch verjüngten Destillirgefässes geführt. Zuerst condensirt er sich unter starkem knatterndem Geräusch und vermehrt das Volumen der Flüssigkeit. Die letztere erlangt schnell eine höhere Temperatur und kommt bald ins Kochen. Sobald dies der Fall ist, streicht der grösste Theil des Dampfes durch die Flüssigkeit hindurch. Unter starkem Aufschäumen entweichen Kohlensäure und Ammoniak, später auch Wasserdampf durch das Gas-Abführungsrohr in den Dephlegmator und dann in den Condensator. In dem in dem letzteren vorgeschlagenen Wasser verdichten sie sich zu einer Flüssigkeit.

Die Spannung der Gase über der in dem Destillirgefässe stehenden Flüssigkeit beträgt  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre, in den Condensatoren  $\frac{1}{4}$  Atmosphäre. Durch Zu- und Abfliessenlassen einer bestimmten Menge von Wasser in den Dephlegmatorkasten erhält man diejenige Temperatur, welche erforderlich

ist, um den grössten Theil des mit dem Ammoniakgase und der Kohlensäure aus dem Destillirgefässe entweichenden Wasserdampfes zu condensiren und in das Destillirgefäss zurückzuführen. Hierdurch erhält man in den Condensatoren ein Destillat von der für die Lösung der Oxyde erforderlichen Concentration.

In dem Maasse, wie Ammoniak und Kohlensäure entweichen, scheidet sich im Destillirgefässe basisches Zink-Carbonat aus. Dasselbe fällt auf das conische Ende des Destillirgefässes und rutscht auf dem Mantel des Conus bis zur Spitze desselben. Hier kommt es mit dem eintretenden Wasserdampf in Berührung und wird durch denselben emporgewirbelt und so in fortwährender Suspension in der Flüssigkeit erhalten.

Sobald die entweichenden Gase keinen Ammoniakgeruch mehr besitzen, was durch ein Probihähnchen am Destillirgefässe ermittelt wird, ist die Destillation beendet. Man treibt das Ammoniak bis auf 0,003 pCt. vom Gewichte des Ablaufwassers ab, wozu ein Zeitraum von 20 Stunden erforderlich ist.

Die Entfernung der ammoniakfreien Flüssigkeit und des in derselben suspendirten basischen Zink-Carbonates aus dem Destillirgefässe erfolgt auf eine einfache Weise in der kürzesten Zeit.

Das basische Zink-Carbonat hat ein geringes specifisches Gewicht. Es kann deshalb durch den am Boden des Destillirgefässes eintretenden Wasserdampf in der Flüssigkeit suspendirt erhalten werden und lässt sich gleichzeitig mit der Flüssigkeit aus dem Gefässe ausdrücken.

Zu diesem Zwecke geht ein Rohr bis auf den Boden des Destillirgefässes, welches an der Stelle, wo es aus dem letzteren heraustritt, durch ein Ventil verschlossen ist. Ist die Destillation beendet, so öffnet man das gedachte Ventil; der in dem Destillirgefässe durch den noch immer in dasselbe eintretenden Wasserdampf hervorgebrachte Druck treibt nun die Flüssigkeit sammt dem basischen Zink-Carbonat aus dem Destillirgefässe heraus. Man leitet die ausgedrückte Masse durch ein Rohr in einen mit Filterwänden versehenen Kasten, in welchem sich das Feste vom Flüssigen scheidet. Das feste basische Zink-Carbonat bleibt auf dem Filter zurück, während die Flüssigkeit in das Bassin für das Dampfkesselspeisewasser tritt und noch heiss zur Speisung des Dampfkessels verwendet wird. Der Ammoniakgehalt des Speisewassers (0,003 bis 0,005 pCt.) ist so gering, dass er auf den Dampfkessel keinen nachtheiligen Einfluss ausübt, während andererseits das in demselben enthaltene Ammoniak wieder in den Destillirprocess eingeführt und gewonnen wird. Hierbei ist zu bemerken, dass der Abdampf der durch den Dampfkessel betriebenen Maschinen, sowie der aus dem Ausdampfapparat für die entzinkten Oxyde entweichende ammoniakalische Dampf ebenfalls wieder in den Destillirprocess zurückgeführt wird. Durch diese Einrichtung wird nicht nur das in diesem Dampf enthaltene Ammoniak zurückgewonnen, sondern der Dampf dient auch gleichzeitig zur Destillation.

Das basische Zink-Carbonat ist ein schneeweisses körniges Pulver, welches hin und wieder eine geringe Beimengung von Eisenoxyd enthält. Die letztere ist indessen kaum merkbar. Das Destillirgefäss überzieht sich nämlich nach der ersten Destillation im Innern mit einer schneeweissen Kruste von basischem Zink-Carbonat, welche die Berührung der ammoniakalischen Zinklösung mit dem Eisen des Destillirgefässes ausschliesst.

#### e) Ersatz der an das Zinkoxyd übergegangenen Kohlensäure in der Ammonium-Carbonatlösung.

Von der Kohlensäure des Ammonium-Carbonates geht, wie erwähnt, ein Theil an das Zinkoxyd über und scheidet sich mit dem letzteren in der Gestalt eines basischen Carbonates aus. Ausserdem entnimmt auch das Bleioxyd des oxydischen Theiles eine geringe Menge Kohlensäure aus dem Ammonium-Carbonat, um ein basisches Blei-Carbonat zu bilden.

Diese Kohlensäure muss zur Aufrechterhaltung der Lösungsfähigkeit des Ammonium-Carbonates continuirlich ersetzt werden.

Zu Anfang des Betriebes leitete man concentrirtes Kohlensäuregas, welches aus Kalkstein und Salzsäure hergestellt war, in das Lösegefäss während der Lösung.

Das auf diese Weise hergestellte Gas stellte sich indess ziemlich theuer im Preise.

Man zog es deshalb vor, durch Brennen von Kalkstein in einem kleinen Kalkbrennofen Kohlensäure zu erzeugen und die Gase desselben mittelst einer Kohlensäurepumpe aufzusaugen und in den Condensator während der Destillation einzuführen. Die auf diese Weise eingeführte Kohlensäure wird vollständig von dem aus dem Destillirgefässe kommenden Ammoniak absorbirt.

Der Gehalt der Gase des Kalkofens an Kohlensäure beträgt 20 bis 25 Volumprocente, die übrigen Gase sind Stickstoff und Kohlenoxydgas. Als Brennmaterial verwendet man Koks.

Die nicht von dem Ammoniakliquor bzw. von dem Wasser der Wouff'schen Flaschen absorbirten Gase treten in ein mit Schwefelsäure gefülltes Gefäss und von da in das Freie. Die Schwefelsäure hat den Zweck, die letzten Spuren von Ammoniak, welche von den gedachten Gasen mitgerissen werden, zurückzuhalten. Man erhält so das mitgerissene Ammoniak, dessen Menge übrigens äusserst gering ist, in der Gestalt von schwefelsaurem Ammoniak zurück. Das letztere wird, sobald sich eine hinreichende Menge davon angesammelt hat, mit Kalk destillirt. Das hierdurch entbundene Ammoniak wird in den Condensator und somit in den Kreislauf des Processes zurückgeführt.

Man lässt die Kohlensäurepumpe derartig arbeiten, dass während der ganzen Zeit der Destillation Kohlensäure in den Condensator gedrückt wird, und dass am Ende der Destillation sämtliche verloren gegangene Kohlensäure ersetzt ist.

Man könnte auch die beim Glühen des basischen Zink-Carbonats entweichende Kohlensäure aufsaugen und in den Process zurückführen. Da das Glühen indess in einem Flammofen ausgeführt wird und die Arbeitsthüre desselben wegen des Umrührens der zu glühenden Masse meistens geöffnet ist, so sind die aus demselben entweichenden Gase zu verdünnt bzw. zu arm an Kohlensäure, um noch mit Vortheil verwerthet werden zu können.

Die Kohlensäurepumpe wird durch eine kleine Dampfmaschine betrieben, deren Abdampf in das Destillirgefäss geführt wird.

#### Ueber Ammoniakverluste bei den vorbeschriebenen Processen.

Der Metallurge hat eine angeborene Furcht vor Ammoniakverlusten, welche durch die früher ausgeführten erfolglosen Versuche der Anwendung von Ammoniak in der Metallurgie vollkommen gerechtfertigt wird.

Wenn nun durch die vorstehend beschriebenen Processe das Ammoniak zum ersten Male mit technischem und ökonomischem Erfolge in grossartigem Maassstabe in die Metallurgie eingeführt ist, so bedarf es in erster Linie des Nachweises, auf welche Weise Verluste an Ammoniak vermieden werden. Schon die Ammoniakfabrikanten, welche mit Ammoniak in grossartigem Maassstabe operiren, werden mit dem Verfasser die Antwort geben, dass die Construction und Dichtung der Apparate, in welchen sie ihre Processe ausführen, Ammoniakverluste während des Betriebes vollkommen ausschliessen, dass dieselben nur in Folge mangelhaft hergestellter Apparate oder in Folge grober Unachtsamkeit vorkommen können.

Die bei den Processen des Verfassers angewandten Apparate sind von der Firma Wegelin & Hübner in Halle a. d. Saale in zufriedenstellendster Weise hergestellt. Diese Firma garantirt ausserdem den Nichteintritt von Ammoniakverlusten in Folge undichter Gefässe oder Verschlüsse.

Indem sich der Verfasser hierdurch des Beweises überhoben glaubt, dass die Apparate, Verschlüsse und Verbindungen bei dem beschriebenen Lauge-, Fäll- und Destillationsprocess ammoniakdicht sind, wobei auch die Filterpressen einzuschliessen sind, ist darzulegen, dass in dem Verfahren selbst keine Quellen für Ammoniakverluste liegen.

Die Quellen für Ammoniakverluste können sein:

1. der Rückalt von Ammoniak in den ausgelaugten Oxyden,
2. der Rückhalt von Ammoniak in dem ausgefallten Kupfer,



3. der Rückhalt von Ammoniak in der bei der Destillation zurückbleibenden Flüssigkeit (Ablaufwasser) und im basischen Zink-Carbonat.
4. das Mitreissen von Ammoniakgas durch die bei der Destillation entweichenden nicht condensirbaren Gase.

Was die erstgedachte Verlustquelle, das Verbleiben von Ammoniak in den ausgelaugten Oxyden, anbetrifft, so wird der grösste Theil des Ammoniaks durch Auswaschen unter Luftabschluss, Filtration des Waschwassers und Vorschlagen desselben in den Condensatoren, ebenfalls unter Luftabschluss, entfernt. Nun hält das zähe Bleioxyd des ausgelaugten Rückstandes ähnlich wie Thon und Ackerkrume das Ammoniak so fest zurück, dass die letzten Antheile desselben durch Auswaschen nicht zu entfernen sind. Der ausgewaschene Rückstand wird daher unter Luftabschluss in einen eigenthümlich eingerichteten Ausdampfapparat translocirt, in welchem durch Dampf von hoher Temperatur das Ammoniak resp. die mit demselben verbundene Kohlensäure bis auf die letzte Spur ausgetrieben und während der Destillation in die abzudestillirende Flüssigkeit eingeleitet werden.

Durch dieses Verfahren ist jedes Verbleiben von Ammoniak in den ausgelaugten Oxyden bezw. jeder Verlust daran unmöglich gemacht.

Die zweite Verlustquelle, das Verbleiben von Ammoniak in dem ausgefällten Kupfer, wird auf die nämliche Weise beseitigt, wie die erste.

Die dritte Verlustquelle, der Rückhalt von Ammoniak in der der Destillation unterworfenen Flüssigkeit und im basischen Zink-Carbonat dürfte als die erheblichste erscheinen, wenn man die Erfahrungen der Ammoniak- und Ammoniak-Soda-Fabriken in Betracht zieht.

Diese Fabriken treiben nämlich bei der Destillation ammoniakalischer Flüssigkeiten das Ammoniak nicht bis auf die letzten Antheile aus, sondern lassen bis 0,02 pCt. Ammoniak in der Flüssigkeit, dem sog. Ablaufwasser, zurück. Es geschieht dies deshalb, weil die Entfernung der letzten Antheile von Ammoniak aus der Flüssigkeit mehr Brennmaterial erfordert, als der Werth des ausgebrachten Ammoniaks beträgt. Das Ablaufwasser lässt sich auch auf andere Weise nicht mehr verwerthen, weil es grosse Mengen von Chlorcalcium, schwefelsaurem Kalk und anderweite Rückstände der Destillation enthält.

Der Ammoniakgehalt des Ablaufwassers ist mithin in den gedachten Fällen als Verlust an Ammoniak zu betrachten.

Bei den vorbeschriebenen Processen der Zinkextraction liegt die Sache anders.

Wie schon dargelegt, besteht der nach dem Austreiben des Ammoniaks und der Kohlensäure im Destillirgefässe verbliebene Rückstand aus Wasser von 0,003 bis 0,005 pCt. Ammoniakgehalt und aus mechanisch in dieser Flüssigkeit suspendirtem basischem Zinkcarbonat. Dieser Rückstand wird auf ein grosses Filter gedrückt, wodurch eine Trennung des basischen Zink-Carbonats von der Flüssigkeit erreicht wird.

Das trockene basische Zink-Carbonat hält kein Ammoniak zurück. Der ganze bei der Destillation nicht zur Regeneration gekommene Ammoniakgehalt ist mithin in der Flüssigkeit enthalten. Würde man diese Flüssigkeit nicht weiter verwerthen, so würde das in derselben enthaltene Ammoniak als Verlust zu betrachten sein. Nun eignet sich aber diese Flüssigkeit wegen ihrer hohen Temperatur und ihres sehr geringen Ammoniakgehaltes sehr gut als Speisewasser für den Dampfkessel, welcher den zur Destillation erforderlichen Dampf liefert. Es hat sich ergeben, dass der geringe Ammoniakgehalt keinerlei schädlichen Einfluss auf die Haltbarkeit des Dampfkessels ausgeübt hat.

Es kommt also auf diese Weise der geringe Ammoniakgehalt des Ablaufwassers wieder in den Betrieb hinein, bezw. zur Regeneration. Nun werden durch den gedachten Dampfkessel die Maschinen für die Rührwerke, die Pumpe und den Compressor betrieben. Der Abdampf dieser Maschinen würde, wenn man ihn in das Freie gehen liesse, Ammoniak mit sich führen und zu geringen Verlusten Anlass geben. Man benutzt denselben indess zur Destillation, indem man den Abdampf sämtlicher Maschinen

direct in das Destillirgefäß eintreten lässt, wodurch man nicht nur eine bedeutende Brennmaterialersparniss erzielt, sondern auch das in dem Abdampf enthaltene Ammoniak zur Regeneration bringt.

Durch den Ammoniakgehalt der Ablaufwasser und des basischen Zink-Carbonates werden nach dem Vorgetragenen Ammoniakverluste nicht hervorgerufen. Höchstens können durch die geringe Menge von Feuchtigkeit, welche am basischen Zink-Carbonat hängen bleibt, und welche sich beim Glühen desselben verflüchtigt, Spuren von Ammoniak verloren gehen. Auch diese könnte man durch Auswaschen des Carbonates und Verwendung des Waschwassers zur Dampfkesselspeisung zurückgewinnen. Wegen der geringen Mengen hat sich ein derartiges Verfahren indess nicht als lohnend erwiesen.

Die letzte Quelle von Ammoniakverlusten ist das Mitreissen von Ammoniakgas durch die bei der Destillation entweichenden nicht condensirten Gase.

Dem aus dem Kalkbrennofen in den Condensator eingeführten Kohlensäuregas sind erhebliche Mengen von Stickstoff und Kohlenoxydgas beigemengt. Ebenso muss die in den verschiedenen Apparaten enthaltene Luft durch die Condensatoren in das Freie entweichen. Hierbei ist es nicht zu vermeiden, dass ein Theil Ammoniakgas von diesen Gasen, welche ihren Weg durch die Condensatoren und Wouff'schen Flaschen in das Freie nehmen, mitgerissen wird. Nun lässt man aber diese Gase nach dem Verlassen der Condensatoren durch eine Reihe Wouff'scher Flaschen streichen, welche zuerst die Waschwasser vom Auswaschen der ausgelaugten Oxyde und zuletzt reines Wasser enthalten. In diesen Flüssigkeiten wird das mitgerissene Ammoniak bis auf Spuren zurückgehalten, welche letzteren in einem mit Schwefelsäure gefüllten Gefässe aufgefangen werden. Es kann somit keine Spur von Ammoniak mit den vorgedachten Gasen austreten, so dass auch diese Quelle von Ammoniakverlusten bei dem Lauge- und Destillationsprocesse wegfällt.

Durch das Vorgetragene dürfte der Beweis geführt sein, dass die von den Metallurgen so sehr gefürchteten Ammoniakverluste bei dem in Rede stehenden Processe gar nicht eintreten. In der That liefert der Betrieb der Lautenthaler Anstalt den Beweis von der Richtigkeit dieser Thatsache, indem schon seit  $\frac{1}{2}$  Jahr die nämliche Menge Ammoniak in dem Processe circulirt und stets die nämliche Menge Oxyde entzinkt hat, ohne dass ein Ersatz von Ammoniak nöthig gewesen wäre. Dass indess durch Unachtsamkeit, Zufälligkeiten u. s. w. kleine Verluste eintreten, ist nicht in Abrede zu stellen. Die hierbei verloren gehende Menge ist indess nicht grösser, wie die bei jedem anderen Processe durch Unachtsamkeit verloren gehende Flüssigkeitsmenge. Soll ein Ersatz an auf diese Weise verloren gegangenen Ammoniak stattfinden, so setzt man nicht kohlensaures Ammoniak, sondern Ammoniak-Liquor zu, in welchen man Kohlensäure einpumpt. Das Ammoniak im Liquor ist nämlich um die Hälfte billiger als das im festen kohlensauren Ammoniak enthaltene Ammoniak.

#### Betrieb der Extractionsanstalt.

Für den continuirlichen Betrieb des Lauge-, Fäll- und Destillirprocesses ist ein System von 2 Lösegefässen, 2 Fällgefässen und 1 Destillirgefäß erforderlich. Mit Hülfe dieser Apparate gestaltet sich der Betrieb wie folgt.

Nehmen wir an, dass wir am Ende einer Destillation ständen, dass sich das regenerirte Ammonium-Carbonat warm im Condensator befände. Ein Lösegefäß ist leer, während das andere fertige Lösung bezw. ausgelaugte Oxyde enthält. Ein Fällgefäß ist leer, während das andere entkupferte Lösung enthält.

Man lässt nun den Inhalt des Condensators in das leerstehende Lösegefäß fließen, beschickt dasselbe mit Oxyden und bringt so den Löseprocess in Thätigkeit. Alsdann drückt man das Waschwasser von dem Auswaschen der letzten Rückstände in den Condensator bezw. die Wouff'schen Flaschen. Dann führt man den Inhalt des Fällgefässes in das Destillationsgefäß und beginnt die Destillation. Während so der Löse- und Destillirprocess in Thätigkeit sind, entleert man das vollstehende fertige

Lösegefäß durch die Filterpressen in das Fällgefäß und beginnt dann durch Einsetzen des Rührwerks die Ausfällung des Kupfers. Nach dem Entleeren des Lösegefäßes beginnt das Auswaschen, welches mehrere Male wiederholt wird, und dann das Ausdampfen der ausgelaugten Oxyde.

In 24 Stunden sind die Lösung, die Fällung und die Destillation beendet und das in dem Condensator regenerirte Ammonium-Carbonat beginnt seinen Kreislauf von Neuem.

Das zweite Fällgefäß dient als Reserve und wird in Betrieb genommen, wenn das erste Fällgefäß von dem in demselben niedergeschlagenen Kupfer gereinigt werden muss.

Zur Bedienung des Processes sind 3 Mann, 1 Meister, 1 Gehülfe und 1 Kesselwärter erforderlich; denselben liegt ausserdem die Bedienung des Kalkofens für die Erzeugung von Kohlensäure sowie die Instandhaltung der Apparate und Maschinen ob.

#### f) Glühen des basischen Zink-Carbonates.

Die Verwandlung des basischen Zink-Carbonates in Zinkweiss geschieht durch Glühen desselben in Flammöfen. In Muffelöfen verbraucht man verhältnissmässig viel Brennmaterial und erreicht nur schwierig die zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure aus dem Carbonate erforderliche Temperatur. Die Wärmeleitungsfähigkeit des Zink-Carbonates ist nämlich eine äusserst geringe, so dass in einem Muffelofen nur die unterste dünne Schicht desselben glühend wird. Je mehr Kohlensäure das Zinkweiss zurückhält, desto weisser ist seine Farbe, desto geringer aber auch seine Deckkraft. Man hat daher zwischen beiden Eigenschaften zu wählen. Die meisten Händler wünschen Zinkweiss von hoher Deckkraft, welches nur durch vollständige Austreibung der Kohlensäure aus dem Carbonate erreicht werden kann. Die Farbe hat in diesem Falle allerdings den vorerwähnten Stich in das Grünliche und Graue, indess wird dieses dichtere Zinkweiss ziemlich gut bezahlt.

Die Temperatur, bei welcher die letzten Antheile von Kohlensäure aus dem Carbonate entweichen, ist eine helle Rothgluth, welche in Flammöfen leicht zu erreichen ist. Directe Steinkohlenfeuerung ist wegen der russenden Flamme des Brennmaterials nicht gut anwendbar, es empfiehlt sich, Koksfeuerung oder die noch billigere und bessere Generator-Feuerung anzuwenden.

Das basische Zinkcarbonat wird auf dem Ofen von dem mechanisch gebundenen Wasser befreit und dann auf den Heerd des Flammofens herabgelassen. Zuerst entweicht das Hydratwasser und bei beginnender Glühhitze die Kohlensäure. Die Gasentwicklung aus dem Carbonate erfolgt mit solcher Heftigkeit, dass die ganze Masse sich in fortwährender hüpfender oder tanzender Bewegung befindet. Wird das Carbonat in diesem Stadium des Processes mit irgend einem Gegenstande berührt, so fliegt es nach allen Richtungen hin aus einander und gibt dadurch zu Verlusten Anlass. Man darf daher während dieser Zeit die Masse nicht mit Gezähstücken berühren. In dem Maasse, wie Kohlensäure entweicht, lässt das Hüpfen der einzelnen Pulvertheilchen nach und hört allmählig auf. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so muss die Masse zur Entfernung des letzten Antheiles Kohlensäure stärker geglüht werden. Man zieht dieselbe an die heisseste Stelle des Ofens und breitet sie zu einer zwei bis drei Finger starken Schicht aus. Durch fortgesetztes Durchkrählen und wiederholtes Umwenden derselben vermittelt der Wendeschaufel bringt man die einzelnen Theile mit der Feuerung in Berührung. Ergibt sich durch Befühlen einer Probe mit den Fingern die vollständige Feinheit derselben, so zieht man die hellrothglühende Masse aus dem Ofen und rückt einen anderen Theil an die Stelle derselben.

Dieser Glühprocess erfordert einige Aufmerksamkeit seitens des Personales, will man nicht an Brennmaterial und Arbeitslohn einbüßen.

Die ganze tägliche Production an Zink-Carbonat wird in Lautenthal in einem Zeitraum von 24 Stunden durch einen Arbeiter (1 in der Tagschicht, 1 in der Nachtschicht) in Zinkweiss verwandelt, von welchem Producte 7 Ctr. erfolgen.

#### IV. Verarbeitung des blei- und silberhaltigen Theiles der Legirung auf Silber und Glätte durch den Abtreibeprocess.

Die silberhaltigen Producte, welche man nach Ansammlung des Silbergehaltes des Werkbleies in einer Blei-Zink-Silber-Legirung und nach Entfernung des Zinks aus dieser Legirung erhält, sind:

1. silberhaltiges Blei mit 3 bis 4 pCt. Silbergehalt,
2. ein Gemenge von Bleioxyd mit silberhaltigem Blei, welches durchschnittlich  $2\frac{1}{2}$  pCt. Silber enthält.

Das silberhaltige Blei wird dem Abtreibeprocess unterworfen.

Das Gemenge von Bleioxyd und Blei wird entweder durch reducirendes Schmelzen ebenfalls in silberhaltiges Blei verwandelt und dem Abtreibeprocess unterworfen, oder es wird, wie dies in Lautenthal geschieht, beim Abtreiben des silberhaltigen Bleies (sub 1) eingetränkt. Dieser letztere Process verdient den Vorzug vor der vorgängigen Reduction des Bleioxydes in dem Gemenge von Oxyd und Blei.

Schmilzt man silberhaltiges Blei ein und bringt die Temperatur auf 900 bis 1000° C., so tritt bei Luftzutritt eine Oxydation des Bleies zu Bleioxyd ein, während das an das oxydirte Blei gebunden gewesene Silber sich mit einem noch nicht oxydirten Theile metallischen Bleies legirt und nach Oxydation der letzten Antheile Blei als Metall zurückbleibt. Vereinigt man mit geschmolzenem silberhaltigen Blei das oben gedachte Gemenge von Bleioxyd und Blei und hält die Temperatur auf dem Schmelzpunkte des Bleioxydes, so trennt sich das Gemenge nach den specifischen Gewichten des Bleioxydes und Bleies. Das Blei vereinigt sich mit dem geschmolzenen metallischen Blei, während das Bleioxyd auf der Oberfläche des Metallbades schwimmt. Der an das metallische Blei gebundene Silbergehalt des Gemenges geht somit in das Metallbad und vereinigt sich mit dem in demselben enthaltenen Silber.

Durch diese Operation, Eintränken genannt, ist es demnach möglich, den Silbergehalt des oxydischen Theiles gleichzeitig mit dem Silbergehalte des metallischen Theiles auszugewinnen.

Die technische Ausführung dieses Processes, welche in Lautenthal in sog. deutschen Treiböfen erfolgt, weicht nun insofern von dem als bekannt vorausgesetzten Abtreibeprocess ab, als man das Gemenge von Bleioxyd und Blei bald nach dem Einschmelzen des Bleies, sobald die Verunreinigungen desselben von der Oberfläche des Metallbades abgezogen sind, bei abgestelltem Winde portionenweise in das Metallbad einträgt und nach dem jedesmaligen Einschmelzen einer Portion das geschmolzene auf der Oberfläche des Bades schwimmende Bleioxyd abzieht.

Erst nachdem die Gesamtmenge des oxydischen Theiles auf diese Weise eingetränkt ist, nimmt der Treibprocess seinen weiteren Verlauf.

Als Producte dieses Processes erhält man Silber, Abzüge, Bleioxyd (Bleiglätte) und Herd.

Das metallische Silber (Blicksilber) wird zur Entfernung der in demselben noch enthaltenen Verunreinigungen von Kupfer, Blei und Eisen einem oxydirenden Schmelzen im Flammofen (Feinbrennen) unterworfen.

Die Abzüge, die Glätte und der Herd enthalten im Durchschnitte 0,03 bis 0,05 pCt. Silber, wovon auf die Glätte 0,01 bis 0,02 pCt., auf die Abzüge 0,06 pCt. und auf den Herd 0,06 pCt. entfallen.

So lange das Eintränken der nicht entzinkten Oxyde stattfand, hielten die Abzüge 0,3 pCt. Silber und den gesammten Zinkgehalt der Oxyde.

Die silberhaltigen Treibproducte werden mit silberhaltigen Bleierzen auf Werkblei verschmolzen.

Das aus dem goldhaltigen Theile der Legirung (Kupferschaum) erhaltene Silber wird in erhitzter concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, wobei das Gold als unlöslich zurückbleibt. Aus der

schwefelsauren Lösung wird das Silber durch Eisen als metallisches Pulver ausgefällt. Das Gold wird nach vorgängiger Reinigung von anhaftenden Salzen und von Silber durch Auskochen mit Wasserdampf und wiederholtes Auskochen mit Schwefelsäure in Königswasser aufgelöst und aus dieser Lösung durch Eisenvitriol als metallisches Pulver ausgeschieden. Das Goldpulver sowohl als das Silberpulver werden nach vorgängiger Trocknung in Tiegeln zusammengeschmolzen und dann in Barren gegossen.

### Oekonomische Resultate der Werkbleientsilberung auf dem Oberharz.

Nach dem Durchschnitte der letzten Jahre beträgt das Metallausbringen bei der Entsilberung des 0,15 pCt. Silber und 99,4 pCt. Blei enthaltenden Oberharzer Werkbleies

99,09 pCt. Blei,  
104,72 „ Silber.

Hierbei ist zu bemerken, dass das Ausbringen an Blei nicht nur das direct ausgebrachte Handelsblei, sondern auch das Handelsblei aus den bei der Zinkentsilberung erhaltenen silberhaltigen und silberfreien Zwischenproducten, das Antimonialblei aus den antimonhaltigen Abzügen, sowie den Bleigehalt der in den Handel gebrachten gelben Farbe umfasst.

Aus 100 Ctr. Werkblei erhält man nämlich an diesen Zwischenproducten:

3,88 Ctr. blei-, kupfer- und silberhaltige Abzüge (Schlicker),  
6,115 „ Zinkschaum,  
1,99 „ Bleidreck,  
3,00 „ antimonhaltigen Abstrich,  
4,67 „ silberfreie Oxyde,  
0,73 „ gelbe Farbe mit 0,22 Ctr. Blei.

Das in diesen Zwischenproducten enthaltene Blei wird bei der Verarbeitung derselben als Handelsblei bezw. Antimonialblei und gelbe Farbe ausgebracht und erhöht das Bleiausbringen bei der Zinkentsilberung auf 99,09 pCt.

Hinsichtlich des Ausbringens an Silber ist zu bemerken, dass aus 100 Ctr. Werkblei 15,708 Pfd. Feinsilber erhalten werden, welches Verhältniss einem Ausbringen an Silber von 104,72 pCt. gegen die Probe entspricht. Dieses scheinbar paradoxe Verhältniss erklärt sich dadurch, dass die Probe (Cupellationsprobe) in Folge des Capellenzuges den Gehalt an Silber stets zu niedrig angibt.

Ausserdem wird beim Ankauf des silberhaltigen Bleies ein Remedium gewährt, in Folge dessen der Silbergehalt um  $1\frac{1}{2}$  pCt. (bei 0,15 pCt. Gehalt des Werkbleies) zu niedrig angegeben wird.

Schliesslich wird bei der Abwaage im Durchschnitte  $\frac{1}{5}$  pCt. Silber nicht berücksichtigt.

Der Capellenzug beträgt nach genauen Ermittlungen in Lautenthal 3,5 pCt. des Silbergehaltes. In Folge dieser Umstände muss, wenn keinerlei Verluste stattfinden sollen, ein Ausbringen an Silber von  $100 + 1,5 + 0,20 + 3,5 = 105,20$  pCt. erfolgen.

In Wirklichkeit findet demnach ein geringer Verlust an Silber, der 105,20 minus 104,72 pCt. = 0,48 pCt. von dem Gesamtsilbergehalte beträgt, statt.

Auch von dem Silber ist ein geringer Theil nicht direct ausgebracht, sondern aus der Verarbeitung der Schlicker und der beim Abtreiben erfolgenden Zwischenproducte, Glätte und Herd, erfolgt.

Seit Einführung der Extraction des Zinks aus dem oxydischen Theile der durch Wasserdampf zersetzten Silberlegirung stellt sich das Ausbringen noch erheblich günstiger, als angegeben. Da die Extractionsanstalt aber erst sechs Monate in Betrieb ist, so lässt sich die Erhöhung des Ausbringens an Blei und Silber noch nicht mit Sicherheit angeben.

Die erste Abrechnung seit Einführung des Extractionsprocesses hat ein Ausbringen von 104,90 pCt. Silber ergeben, es steht indess zu erwarten, dass das Ausbringen auf 105 pCt. steigen wird.

## I. Verarbeitung des Werkbleies auf eine Blei-Zink-Silber-Legirung und auf Handelsblei.

Um die Kosten der Verarbeitung von 100 Ctr. Werkblei auf Silberlegirung und Handelsblei genau angeben zu können, müssen ausser den Kosten der Entsilberung des Werkbleies und des Raffinirens des entsilberten Bleies auch die Kosten der Verarbeitung der bei dem Entsilbern und Raffiniren fallenden Zwischenproducte (das Verwaschen der silberfreien Oxyde auf Farbe, das Verfrischen von Bleidreck, Abstrich und der Rückstände von der Farbengewinnung auf Blei, sowie die Verarbeitung der kupfer- und silberhaltigen Abzüge) berücksichtigt werden.

Es berechnen sich hiernach die Gesamtkosten der Verarbeitung von 100 Ctr. Werkblei auf Handelsblei und Zink-Blei-Silber-Legirung wie folgt:

1. Arbeitslöhne . . . . .	10 M. 95 Pf.
2. Materialien	
1,30 Ctr. Zink à 18 M. . . . .	23,40
9,76 Ctr. Steinkohlen à 70 Pf. . . . .	6,83
7 Stück Waasen . . . . .	0,47
	<hr/>
	Summe 30,70

Ausserdem Materialien bei Verarbeitung der Zwischenproducte . . . 5,61 36 M. 31 Pf.

3. Kesselkosten . . . . . 5 „ 14 „

In einem Kessel werden durchschnittlich 21 Chargen à 250 Ctr. Werkblei verarbeitet. Die Kosten eines Kessels, welcher 1500 kg wiegt, betragen loco Hütte 270 M. Auf 100 Ctr. Werkblei entfallen demnach 5 M. 34 Pf. an Kesselkosten.

4. Schmiede-, Bau- und Reparaturkosten . . . . . 11 „ 30 „

Summe 63 M. 70 Pf.

Die Kosten der Verarbeitung von 100 Ctr. Werkblei auf Handelsblei und Silberlegirung (Zinkschaum) betragen demnach 63 M. 70 Pf.

## II. Verarbeitung der Blei-Zink-Silber-Legirung auf Silber und Zinkweiss.

A. Zerlegung der Legirung durch Wasserdampf in Reichblei und in ein Gemenge von Zinkoxyd, Bleioxyd und Reichblei.

Aus 100 Ctr. verarbeiteter Werkbleie erfolgen:

6,115 Ctr. Zinkschaum bzw. Kupferschaum. Bei der Zerlegung dieser 6,115 Ctr. Blei-Zink-Silber-Legirung durch Wasserdampf erfolgen:

3,85 Ctr. Reichblei

2,57 „ Oxyde.

Man verbraucht hierbei an Brennmaterial

0,86 Ctr. Steinkohlen

13 Stück Waasen.

Ein Kessel hält 12 Chargen à 100 Ctr. Legirung aus.

Die Arbeitslöhne bei der Zerlegung der Legirung sind sehr gering, weil die Zerlegung von den Arbeitern der Entsilberungs-Anstalt mit besorgt wird.

Metallverluste treten bei diesem Processe nicht ein, da das von dem Wasserdampfe mitgerissene Zinkoxyd als Flugstaub wieder aufgefangen wird.

Die Kosten der Zerlegung der aus 100 Ctr. Werkblei erhaltenen Blei-Zink-Silber-Legirung im Gewichte von 6,115 Ctr. stellen sich nach dem Gesagten wie folgt:

## a) Materialien.

0,86 Ctr. Steinkohlen à 70 Pf. . . . .	— M. 56 Pf.
13 Stück Waasen à 100 Stück 6,67 M. . . . .	— „ 87 „
	<u>Summe 1 M. 43 Pf.</u>

## b) Kesselkosten.

1 Kessel von 1500 kg Gewicht, welcher 12 Chargen à 100 Ctr. aushält, kostet	
270 M. Die Kesselkosten pro 6,115 Ctr. Zinkstaub betragen demnach . . . . .	1 M. 38 Pf.

c) Schmiede-, Bau- und Reparaturkosten . . . . .	1 „ 40 „
--	----------

## d) Arbeitslöhne.

Will man Arbeitslöhne in Rechnung ziehen, so belaufen sich dieselben auf . . . . .	— „ 12 „
	<u>Summe 4 M. 33 Pf.</u>

Die Zerlegungskosten pro Centner Zinkschaum betragen demnach 70 Pf.

B. Verarbeitung des oxydischen Theiles von der Zerlegung der Legirung auf ein Gemenge von Bleioxyd und Reichblei unter Gewinnung von Zinkweiss.

Das Gewicht der bei der Zerlegung von 6,115 Ctr. Legirung bezw. der Verarbeitung von 100 Ctr. Werkblei erfolgten Oxyde beträgt 2,57 Ctr.

Hieraus erhält man durch den Ammonium-Carbonatprocess 1,55 Ctr. zinkfreie Oxyde (Gemenge von Bleioxyd und Reichblei) 1,02 Ctr. Zinkweiss.

Hierbei verbraucht man an Materialien 6 Ctr. Kohlen.

Der Ammoniakverlust ist äusserst gering und dürfte  $\frac{1}{4}$  Pfd. reines Ammoniak pro Centner Zinkoxyd bei jedem Umlaufe des im Betriebe befindlichen Ammoniaks nicht übersteigen.

In der nachstehenden Kostenberechnung ist er zu fast  $\frac{1}{2}$  Pfd. reinen Ammoniaks pro Centner Zinkoxyd angenommen, eine Annahme, welche über die Wirklichkeit hinausgeht.

Metallverluste treten bei diesem Processe nicht ein.

Die bei diesem Processe angewendeten Quantitäten von Zink zum Ausfällen des Kupfers aus der ammoniakalischen Zinklösung und von Kalkstein zur Herstellung von Kohlensäure sind in der nachstehenden Berechnung ausser Acht gelassen, weil sie durch den Werth des gewonnenen Kupfers und Kalks mehr als gedeckt werden.

Die Kosten der Verarbeitung von 2,57 Ctr. Oxyden stellen sich nun wie folgt:

a) Arbeitslöhne . . . . .	2 M. 90 Pf.
b) Materialien	
6 Ctr. Kohlen à 70 Pf. . . . .	4 „ 20 „
Ammoniakverlust . . . . .	— „ 60 „
	<u>Summe 4 M. 80 Pf.</u>

(100 Pfd. 30 pCt. Liquor kosten 40 M., 1 Pfd. reines Ammoniak demnach 1,34 M.)

c) Schmiede-, Bau- und Reparaturkosten . . . . .	1 „ 50 „
	<u>Summe 9 M. 20 Pf.</u>

Hiernach kostet die Verarbeitung von 1 Ctr. Oxyden = 3 M. 58 Pf. Bezieht man die Kosten wie sie vorstehend angegeben sind, auf das gewonnene Zinkweiss, so stellen sich die Gewinnungskosten von 1 Ctr. Zinkweiss auf 9 M. 2 Pf.

C. Treibarbeit (Verarbeitung des Reichbleies und der zinkfreien Oxyde auf Silber bezw. Glätte und Herd).

Aus 100 Ctr. Werkblei bezw. aus 6,115 Ctr. Zink-Blei-Silber-Legirung erhält man nach dem Vorstehenden:

3,85 Ctr. Weichblei
1,55 „ zinkfreie Oxyde (Gemenge von Bleioxyd und Reichblei)
5,40 Ctr. Treibgut.

Diese 5,40 Ctr. Treibgut werden gemeinschaftlich auf Silber bzw. Glätte und Herd verarbeitet.

Da der Silbergehalt des Reichbleies sowohl wie der Oxyde Schwankungen unterworfen ist, so lässt sich die Menge der Producte vom Treiben allgemein nicht mit Sicherheit angeben. Sieht man von den geringen Verlusten bei der Verarbeitung der Zwischenproducte ab, so ist der Treibprocess der einzige Process bei dem beschriebenen Verfahren der Zinkentsilberung, welcher mit Metallverlusten verbunden ist. Dieselben bilden die Hauptquote des oben angeführten Blei- und Silberverlustes der Werkblei-Entsilberung durch Zink.

Die Kosten der Verarbeitung der gedachten 5,40 Ctr. Treibgut berechnen sich wie folgt:

Arbeitslöhne . . . . .	1 M. 40 Pf.
Materialien	
13 Stück Waasen à 100 Stück 6,67 M. . . . .	0,87 M.
0,75 Ctr. Steinkohlen à 70 Pf. . . . .	0,53 „
0,67 „ Mergel à 65 Pf. . . . .	0,44 „
	1 M. 84 Pf.
Schmiedekosten, Bau- und Reparaturkosten . . . . .	1 „ 11 „
	Summe 4 M. 35 Pf.

Hiernach betragen die Kosten der Verarbeitung der aus 100 Ctr. Werkblei dargestellten 6,115 Ctr. Blei-Zink-Silber-Legirung:

A. Zerlegung der Legirung durch Wasserdampf in Reichblei und Oxyde . . . . .	4 M. 33 Pf.
B. Verarbeitung der Oxyde auf zinkfreie Oxyde und Zinkweiss . . . . .	9 „ 20 „
C. Vertreiben des Reichbleies und der Oxyde . . . . .	4 „ 35 „
	Summe 17 M. 88 Pf.

Auf 1 Ctr. Legirung (Zinkschaum) stellen sich demnach die Gesamtkosten der Verarbeitung zu 2 M. 92 Pf.

Die Kosten der Verarbeitung der Oxyde auf zinkfreie Oxyde und Zinkweiss (Extraction des Zinkoxydes durch Ammonium-Carbonat) dürfen eigentlich nicht unter die Verarbeitungskosten der Legirung gerechnet werden, weil denselben bei Berücksichtigung des gewonnenen Zinkweisses ein erheblicher Gewinn entgegengestellt werden muss, welcher die Kosten der Verarbeitung der Legirung übersteigt.

Es soll daher nachstehend der Einfluss dargelegt werden, welchen die Gewinnung von Zinkweiss auf die Kosten der Verarbeitung des Zinkschaumes ausübt.

Die Kosten der Verarbeitung von 2,57 Ctr. Oxyden durch den Entzinkungsprocess betragen, wie oben dargelegt, 9 M. 20 Pf.

Bezieht man diese Kosten nur auf das hierbei gewonnene Zinkweiss, so berechnen sich dieselben pro Centner Zinkweiss auf 9 M. 2 Pf.

Nun wird dieses Zinkweiss gegenwärtig zu 15 M. 50 Pf. pro Centner verkauft; es ist indessen anzunehmen, dass der Preis desselben, sobald es im Handel bekannter ist als gegenwärtig, um mehrere Mark pro Centner in die Höhe gehen wird.

Bei Annahme des Minimal-Verkaufspreises von 15 M. 50 Pf. pro Centner Zinkweiss beträgt der aus demselben erzielte Gewinn 15 M. 50 Pf. minus 9 M. 2 Pf., d. i. 6 M. 48 Pf.

Es ist hiernach mit der Verarbeitung der Oxyde durch den Extractionsprocess keine Ausgabe, sondern ein directer Gewinn verbunden.

Der eigentliche Gewinn ergibt sich aber erst nach Abzug der Kosten für Verzinsung und Amortisation der Anlage von der oben als Gewinn angeführten Summe.



Die auf der Lautenthaler Hütte befindliche Extractionsanlage kostet 40 000 M. Auf derselben werden die aus 160 000 Ctr. Werkblei erzeugten Oxyde von der Zersetzung der Legirung im Gewichte von 4112 Ctr. verarbeitet. Hierbei erhält man 1 630 Ctr. Zinkweiss.

Für die Verzinsung der Anlage von 40 000 Mark mit 5 pCt. und die Amortisation derselben mit 10 pCt. ergeben sich 6000 M. Auf die gewonnenen 1630 Ctr. Zinkweiss vertheilt, ergibt sich pro Centner Zinkweiss eine Belastung von 3 M. 67 Pf., pro Ctr. Legirung von 60 Pf.

Zieht man diesen Betrag von der eben als Gewinn pro Centner Zinkweiss angegebenen Summe von 6 M. 48 Pf. ab, so erhält man als eigentlichen Gewinn pro Centner Zinkweiss 2 M. 81 Pf.

Unter diesen Umständen berechnen sich die Kosten der Verarbeitung der Legirung (im Gewichte von 6,115 Ctr. aus 100 Ctr. Werkblei) wie folgt:

A. Zerlegung der Legirung durch Wasserdampf in Reichblei und Oxyde	4 M. 33 Pf.
B. Vertreiben des Reichbleies und der Oxyde . . . . .	4 „ 35 „
	<hr/>
	Summe 8 M. 68 Pf.

Von dieser Summe ist der Gewinn von der Verarbeitung der Oxyde in Abzug zu bringen.

Es ergeben sich daher die Kosten der Verarbeitung der Legirung, da 1 Ctr. Zinkweiss aus 6,115 Ctr. Legirung erhalten wird:

zu 8 M. 68 Pf. minus 2 M. 81 Pf. = 5 M. 87 Pf.

oder bei Nichtberücksichtigung der Verzinsungs- und Amortisationsquoten

zu 8 M. 68 Pf. minus 6 M. 48 Pf. = 2 M. 20 Pf.,

Für 1 Ctr. Legirung stellen sich daher die Gesamtverarbeitungskosten auf  
96 Pf. bezw. auf 36 Pf.

Die Kosten der Verarbeitung der Legirung auf Treibgut (Reichblei und zinkfreie Oxyde) berechnen sich wie folgt:

Aus 6,115 Ctr. Legirung erhält man 1 Ctr. Zinkweiss.

Die Zersetzung dieser Quantität Legirung durch Wasserdampf kostet 4 M. 33 Pf.

Der Gewinn pro Centner Zinkweiss beträgt 6 M. 48 Pf. oder bei Berücksichtigung der Amortisation und Verzinsung der Anlage: 2 M. 81 Pf.

Bei Nichtberücksichtigung der Verzinsungs- und Amortisationsquote für die Anlage ist demnach die Verarbeitung der Legirung nicht mit Kosten, sondern mit einem Gewinn von

6 M. 48 Pf. minus 4 M. 33 Pf. = 2 M. 15 Pf.

pro 6,115 Ctr. Legirung oder von 35 Pf. pro 1 Ctr. Legirung verbunden.

Bei Einrechnung der Verzinsungs- und Amortisationsquoten kostet die Verarbeitung von 6,115 Ctr. Legirung

4 M. 33 Pf. minus 2 M. 81 Pf. = 1 M. 52 Pf.,

oder pro Centner Legirung 25 Pf.

Hierbei ist zu bemerken, dass der Preis des Zinkweisses nach dem Urtheile sachverständiger Kaufleute sich auf 17 bis 19 M. pro Centner erhöhen wird, sobald dieses Product hinreichend in den Handel eingeführt ist, und dass die Gewinnungskosten des Zinkweisses sehr hoch angenommen sind, indem der Berechnung derselben die ungünstigsten Betriebsresultate zu Grunde gelegt sind. Schon gegenwärtig sind diese Kosten niedriger als angegeben.

Es steht deshalb zu erwarten, dass nicht nur die Kosten der Verarbeitung der Legirung auf Treibgut, sondern auch die Gesamtkosten der Verarbeitung der Legirung auf Silber durch den Gewinn aus dem Erlöse des Zinkweisses mehr als gedeckt werden.

Sieht man vollständig von der Zinkweissgewinnung ab, und nimmt man an, man wollte das durch den Lauge- und Destillationsprocess gewonnene basische Zink-Carbonat nicht weiter verarbeiten, sondern als werthlos absetzen, so sind von den Kosten des Extractionsprocesses die Kosten der Verarbeitung des basischen Zink-Carbonates auf Zinkweiss in Abzug zu bringen. Dieselben betragen pro Centner Zinkweiss:

42 Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink und die neuesten Fortschritte dieser Entsilberungsmethode u. s. w.

1. 2 Ctr. Steinkohlen à 70 Pf.	1 M. 40 Pf.
2. Arbeitslohn . . . . .	— „ 60 „
Summe 2 M. — Pf.	

Da bei der Verarbeitung von 6,115 Ctr. Legirung 1 Ctr. Zinkweiss erhalten wird, so betragen die Kosten der Verarbeitung dieses Quantum 9 M. 20 Pf. minus 2 M. = 7 M. 20 Pf.

Die Gesamtkosten der Verarbeitung der Legirung auf Silber betragen daher

a) Zerlegung der Legirung durch Wasserdampf	4 M. 33 Pf.
b) Extraction des Zinks aus den Oxyden . . . . .	7 „ 20 „
c) Vertreiben des Reichbleies und der Oxyde . . . . .	4 „ 35 „
Summe 15 M. 88 Pf.	

Die Gesamtkosten der Verarbeitung der Legirung betragen demnach pro Centner Legirung 2 M. 95 Pf.

Sieht man von den Kosten des Abtreibens ab, so berechnen sich die Kosten der Verarbeitung der Legirung auf Treibgut wie folgt:

a) Zerlegung von 6,115 Ctr. Legirung durch Wasserdampf	4 M. 33 Pf.
b) Extraction des Zinks aus den Oxyden . . . . .	7 „ 20 „
Summe 11 M. 53 Pf.	

Hiernach berechnen sich die Kosten der Verarbeitung eines Centners Legirung auf Treibgut zu 1 M. 89 Pf.

#### Darstellung der Gesamtkosten der Zinkentsilberung.

Nach den vorstehenden Darlegungen betragen die Gesamtkosten der Verarbeitung von 100 Ctr. Werkblei auf Silber, Handelsblei, gelbe Farbe, Antimonialblei und Zinkweiss:

I. Verarbeitung des Werkbleies auf eine Blei- Zink-Silber-Legirung, Handelsblei und gelbe Farbe . . . . .	63 M. 70 Pf.
II. Verarbeitung der Blei-Zink-Silber-Legirung auf Silber und Zinkweiss:	
A. Zerlegung der Legirung durch Wasserdampf in Reichblei und Oxyde . . . . .	4 „ 33 „
B. Verarbeitung der Oxyde auf ein Gemenge von Bleioxyd und Reichblei und auf Zinkweiss . . . . .	9 „ 20 „
C. Vertreiben des Reichbleies und des zinkfreien Oxydegemenges . . . . .	4 „ 35 „
Summe 81 M. 58 Pf.	

Berücksichtigt man das gewonnene Zinkweiss (1,02 Ctr. Zinkweiss pro 100 Ctr. Werkblei), so sind bei Annahme des Minimalpreises von 15½ M. pro Centner noch 15 M. 81 Pf. pro 100 Ctr. Urwerkblei in Abrechnung zu bringen.

Wie auch hier zu ersehen, werden die sub II A und B aufgeführten Kosten durch den Erlös aus dem gewonnenen Zinkweiss nicht nur gedeckt, sondern es ergibt sich ausser der Deckung der Kosten noch ein Gewinn von 2 M. 28 Pf. pro 100 Ctr. Werkblei.

Bei Weitem grösser als der directe Gewinn ist der in Zahlen nicht ausdrückbare indirecte Gewinn der Zink-Extractionsanstalt, welcher in der Beseitigung des Zinks aus den Hüttenprocessen besteht. Dadurch, dass keine zinkhaltigen Hüttenproducte mehr zur Verarbeitung gelangen, wird das Ausbringen an Blei und Silber erhöht, es werden durch den Zinkgehalt verursachte Störungen des Ofenganges vermieden, die Schmelzcampagnen werden verlängert und an Brennmaterial wird gespart.

Besonders sind diese Vortheile gegenüber dem noch vielfach üblichen Verfrischen der Legirung in Schächtfen hervorzuheben. Aber auch gegenüber dem Processe des Abdestillirens des Zinks aus

der Legirung, wie er fast auf allen amerikanischen Hüttenwerken ausgeführt wird, bietet die Verarbeitung der Legirung in der beschriebenen Weise manche Vortheile.

Es dürfte daher nicht uninteressant sein, die beiden angeführten Prozesse hinsichtlich ihrer ökonomischen Resultate mit dem Ammoniakprocesse zu vergleichen.

Anderweite Prozesse der Verarbeitung der Legirung sind, soviel dem Verfasser bekannt, nirgendwo in Anwendung. Es laufen wenigstens alle Prozesse schliesslich darauf hinaus, die Legirung oder Theile derselben zu verfrischen, oder aber das Zink durch Destillation von derselben zu scheiden. Nur in Havre zersetzt man die Legirung durch Wasserdampf und extrahirt das Zink durch Salzsäure. Da man hierbei werthloses Chlorzink erhält, so dürfte feststehen, dass dieser Process gegen den Ammoniakprocess in ökonomischer Hinsicht zurücksteht.

Ausserdem ist zu bemerken, dass in Lautenthal längere Zeit hindurch versucht worden ist, die Legirung auf elektrolytischem Wege mit Hülfe einer magnet-elektrischen Maschine zu zerlegen, dass die hierbei erzielten ökonomischen Resultate indess recht ungünstig ausgefallen sind.

### **Vergleichung der ökonomischen Resultate der Oberharzer Methode der Verarbeitung der Legirung, der Methode des Verfrischens der Legirung in Schachtöfen und der Methode des Abdestillirens des Zinks aus der Legirung.**

Ein genauer Vergleich der angeführten Methoden der Verarbeitung des Zinkstaubes mit der beschriebenen Oberharzer Methode lässt sich aus dem Grunde nicht anstellen, weil die Zusammensetzung der nach den verschiedenen Methoden verarbeiteten Werkbleie verschieden ist, weil der Antimon- und insbesondere der Kupfergehalt des Oberharzer Werkbleies Complicationen in der Verarbeitung der verschiedenen Producte der Entsilberung hervorrufen, welche bei reinen Werkbleisorten wegfallen, und weil endlich der Silbergehalt der nach den verschiedenen Methoden verarbeiteten Legirungen verschieden ist. Trotzdem lässt sich immerhin ein ziemlich sicheres Urtheil über den ökonomischen Werth der verschiedenen Methoden der Verarbeitung der Legirung gewinnen.

Die Verarbeitung der Legirung auf Reichblei durch Verfrischen derselben im Schachtofen ist früher auch auf der Lautenthaler Hütte vorgenommen worden. Die ökonomischen Resultate waren die nachstehenden:

521 Ctr. Zinkstaub wurden beschickt mit 251 Ctr. Unterharzer Kupferschlacken, 409 Ctr. Bleischlacken.

Die Kosten betrugen:

#### a) Arbeitslöhne:

36 Schmelzerschichten à 3 M. . . . .	108 M. — Pf.
36 Vorläuferschichten à 2,50 M. . . . .	90 „ — „
3 Schichten für Zumachen und Ausblasen des Ofens à 1,90 M. . . . .	5 „ 70 „

#### b) Brennmaterialverbrauch:

220 Ctr. Koks à 1,25 M. . . . .	275 „ — „
240 Maass Holzkohlen à 10 Pf. . . . .	240 „ — „

Summe 718 M. 70 Pf.

Die Kosten des Verfrischens pro Centner Legirung betragen demnach 1 M. 38 Pf.

Bei dem Ammoniakprocess betragen die Kosten der Verarbeitung von 1 Ctr. Legirung unter Berücksichtigung des gewonnenen Zinkweisses und bei Amortisation und Verzinsung der Anlage 25 Pf., unter Nichtberücksichtigung des Werthes des gewonnenen Zinkweisses dagegen 1 M. 89 Pf.

Nun beträgt aber das Ausbringen an Silber beim Schachtofenschmelzen 101 bis 102 pCt., beim Ammoniakprocess 104,7 pCt. Der Bleiverlust bei der Entsilberung beträgt im ersteren Falle 2,25 pCt. des Werkbleies, bei dem Ammoniakprocess 0,91 pCt. des Werkbleies.

Es würde unter diesen Umständen selbst in dem Falle, dass das bei dem Ammoniakprocess gewonnene Zinkweiss als werthlos abgesetzt würde, der Ammoniakprocess den Vorzug vor dem Schacht-ofenschmelzen verdienen.

In einer besonderen Broschüre (Metallurgie du plomb) wird von Siéger, der Metallverlust bei dem Flach'schen Verfahren der Entsilberung, nach welchem ebenfalls das Verschmelzen der Legirung in Schachtöfen geschieht, zu 2,25 pCt. Blei des Werkbleies angegeben, während beim Silber ein Ausbringen von 102 bis 102 $\frac{3}{4}$  pCt. erfolgen soll.

Aber auch gegenüber diesen Resultaten arbeitet der Ammoniakprocess hinsichtlich des Blei- und Silberausbringens so günstig, dass das Flach'sche Verfahren mit demselben nicht concurriren kann, selbst wenn man von der Zinkweissgewinnung absehen würde.

Das Verfahren des Abdestillirens des Zinks aus der Legirung ist auf der Altenauer Hütte versuchsweise angewendet worden. Die hierbei erzielten Resultate waren indess derartig ungünstig, dass man von der Fortsetzung der Versuche Abstand genommen hat.

Auf 100 Ctr. Legirung verbrauchte man 528 bis 603 Ctr. Koks und 10 bis 12 Stück Retorten. Die Verarbeitungszeit für dieses Quantum Legirung betrug 1000 bis 1500 Stunden. Aus 100 Ctr. eingesetzter Legirung (Zinkschaum) erhielt man 51,04 Ctr. Reichblei, 18,96 Ctr. Zink, 15,94 Ctr. Zinkstaub (Gemeenge von metallischem Zink und Zinkoxyd), 18,75 Ctr. Rückstände. Die Verluste an Blei und Silber sind nicht ermittelt worden.

Der überaus hohe Brennmaterialeverbrauch, der bedeutende Aufgang an Retorten, welche theilweise aus Amerika bezogen waren und pro Stück 10,5 Doll. loco New-York, 13 Thaler aus einer deutschen Fabrik in Düsseldorf kosteten, liessen diesen Prozess als unrentabel erscheinen. Dabei wurde das Zink zum Theil nicht in dem Zustande des Metalles, sondern als sog. poussière wiedergewonnen, welche beim Destilliren wieder zugesetzt werden musste. Ausserdem bildete sich eine verhältnissmässig bedeutende Menge silberhaltiger Retortenrückstände, deren Verarbeitung Schwierigkeiten machte.

Die amerikanischen Hüttenwerke arbeiten bei Weitem günstiger.

Auf den Pennsylvania lead works bei Pittsburgh beträgt nach Ausweis der Acten des Königl. Oberbergamtes zu Clausthal nach den Mittheilungen des Directors Eurich der Koksverbrauch pro Centner Legirung 1,41 Ctr. Eine Retorte verarbeitet im Durchschnitte 11,46 Chargen à 451 Pfd. In 24 Stunden werden 2 Chargen verarbeitet. Das Ausbringen an Zink beträgt 43,8 pCt. der Anlage.

Aehnliche Resultate liegen nach Faber du Faur's Mittheilungen von dem Balbach'schen Werke zu Newark vor. Eine Retorte soll 15 Destillationen aushalten. 40 bis 50 pCt. von der angelegten Zinkmenge sollen als Metall und ca. 25 pCt. als blaues Pulver (poussière) wieder gewonnen werden.

Ueber Metallverluste ist nichts erwähnt.

Würde man derartige günstige Resultate auch am Harze erreicht haben, so würden sich die Kosten der Verarbeitung eines Centners Legirung stellen wie folgt:

1,41 Ctr. Koks à 120 Pf. . . . . 1 M. 69 Pf.

Retortenkosten:

(bei 11,46 Chargen à 451 Pfd. und 30 M. pro Retorte) — „ 60 „

Arbeitslohn:

25 Sgr. pro Schicht à 451 Pfd. . . . . — „ 55 „

---

Summe 2 M. 84 Pf.

Die Kosten des Ammoniakverfahrens stellen sich auf 1 M. 89 Pf. pro Centner Legirung, also erheblich niedriger als die Kosten der Destillation. Selbst wenn man 10 pCt. Amortisation und 5 pCt. Verzinsung der Anlage einrechnen wollte, so würde die Verarbeitung eines Centners Legirung auf Treibgut nur 60 + 189 Pf. = 2 M. 49 Pf. kosten.

Nun werden bei der Destillation nur 43,8 pCt. des angewendeten Zinks ausgebracht, während bei dem combinirten Wasserdampf- und Ammoniakverfahren 98 bis 99 pCt. des angewendeten Zinks ausgebracht werden, und zwar ein Theil beim Entzinken des Armbleies als gelbe Farbe, der andere durch den Ammoniakprocess als Zinkweiss.

Der Werth des Zinks der gewonnenen Farbe, in welcher das Zink mit 20 pCt. Sauerstoff und noch einem geringen Theile Kohlensäure verbunden ist, entspricht dem Handelswerthe des Zinks und wird denselben demnächst noch übertreffen.

Es sind demnach hinsichtlich des Zinkausbringens die Ergebnisse des Ammoniakverfahrens bei Weitem günstiger als beim Destillationsprocesse.

Ist hiernach der Ammoniakprocess sowohl billiger als auch hinsichtlich des Zinkausbringens bei Weitem vortheilhafter als der Destillationsprocess, so liegt sein Hauptvorzug doch in dem hohen Ausbringen an Blei und Silber. Ein Vergleich der beiden Processe in dieser Hinsicht ist leider nicht möglich, weil die amerikanischen Angaben sonderbarer Weise die Metallverluste gar nicht berühren. Auch bei den auf Altenauer Hütte ausgeführten Versuchen sind die Verluste an Blei und Silber nicht ermittelt worden.

Da aber das aus der Legirung abzudestillirende Zink erst in der Weissgluth verdampft, da immer eine gewisse Menge Zinkoxyd in der Legirung vorhanden ist, welches zur Reduction einer noch höheren Temperatur bedarf, als das abzudestillirende Zink, da ferner die Retorten während des Betriebes Risse und Löcher bekommen, durch welche, falls dieselben nicht sofort bemerkt werden, Verluste stattfinden, so kann es nicht zweifelhaft sein, dass in Folge der hohen Temperatur sowohl, als in Folge des Schadhafthwerdens der Retorten Verluste an Metallen eintreten müssen, welche die Verluste bei dem Wasserdampf- und Ammoniakverfahren bei Weitem übertreffen dürften.

Ueber die Grösse dieser Verluste steht dem Verfasser leider kein Material zur Verfügung. Nichtsdestoweniger ist als feststehend anzunehmen, dass sowohl die Verarbeitung der Legirung in Schachtöfen, als auch das Abdestilliren des Zinks aus derselben in ökonomischer Hinsicht sowohl, wie hinsichtlich des Metallausbringens dem Wasserdampf- und Ammoniakprocess nachstehen.

~~~~~  
Druck von Oskar Bode in Altenburg.  
~~~~~

